Postverlagsort Berlin

FRESENIUS'
ZEITSCHRIFT
FÜR ANALYTISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON REMIGIUS FRESENIUS

UNTER MITWIRKUNG DER FACHGRUPPE ANALYTISCHE CHEMIE
DER GESELLSCHAFT DEUTSCHER CHEMIKER
VERTRETEN DURCH
H. KIENITZ W. KOCH H. LUTHER H. SPECKER

HERAUSGEGEBEN VON

W. FRESENIUS UND A. KURTENACKER

169. BAND, 2. HEFT
MIT 10 ABBILDUNGEN IM TEXT
(ABGESCHLOSSEN AM 12. AUGUST 1959)

SPRINGER-VERLAG BERLIN · GÖTTINGEN · HEIDELBERG
J.F. BERGMANN · MÜNCHEN
1959

Z. analyt. Chem.

Fresenius' Zeitschrift für analytische Chemie

Begründet 1862 und herausgegeben bis Band 20 (1881) von *C. Remigius Fresenius*, bis Band 36 (1897) von *C. Remigius* und *Heinrich Fresenius*, Band 37—58 herausgegeben von *Heinrich* und *Wilhelm Fresenius* und *Ernst Hinz*, Band 59 (1920) bis Band 105 von *Wilhelm Remigius* und *Ludwig Fresenius*, Band 105 (1936) von *Remigius* und *Ludwig Fresenius*, Band 106—127 (1944) von *Remigius Fresenius*, Band 128 (1948) herausgegeben von *A. Kurtenacker* und ab Band 129 (1949) von *W. Fresenius* und *A. Kurtenacker*. Bis Band 59 (1919) Wiesbaden, C.W. Kreidel, Band 59—62 (1922) Wiesbaden, C.W. Kreidel, und München, J. F. Bergmann, Band 63—127 (1944) München, J. F. Bergmann, ab Band 128 (1948) München, Bergmann und Berlin, Springer.

Die **„Zeitschrift für analytische Chemie"** erscheint nach Maßgabe des eingehenden Materials in Heften, die zu Bänden vereinigt werden. Der Preis des Bandes beträgt DM 54,—. Sie bringt als „Originalabhandlungen" selbständige Untersuchungen aus allen Gebieten der analytischen Chemie.

Es wird ausdrücklich darauf aufmerksam gemacht, daß mit der Annahme des Manuskripts und seiner Veröffentlichung durch den Verlag das ausschließliche Verlagsrecht für alle Sprachen und Länder an den Verlag übergeht. Grundsätzlich dürfen nur Arbeiten eingereicht werden, die vorher weder im Inland noch im Ausland veröffentlicht worden sind und die auch nachträglich nicht anderweitig zu veröffentlichen der Autor sich verpflichtet.

Es ist ferner ohne ausdrückliche Genehmigung des Verlages nicht gestattet, photographische Vervielfältigungen, Mikrofilme, Mikrophote u. ä. von den Zeitschriftenheften, von einzelnen Beiträgen oder von Teilen daraus herzustellen.

Der „Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie" enthält, zum Teil in Form von Sammelberichten, kritische Referate über die auf den einzelnen Gebieten an anderer Stelle veröffentlichten Arbeiten über analytische Chemie.

Originalarbeiten und alle sie betreffenden Zuschriften sind zu richten an die

Redaktion der Zeitschrift für analytische Chemie,
Wiesbaden, Kapellenstraße 11/15.

Für Originalabhandlungen wird ein Unkostenersatz von DM 32,— je Druckbogen, jedoch nicht mehr als $1^1/_2$ Druckbogen für einen Beitrag vergütet.

Die Mitarbeiter erhalten von ihrer Arbeit zusammen 40 Sonderdrucke.

Auf möglichst rasche Veröffentlichung der eingelaufenen Arbeiten wird besonderer Wert gelegt.

Springer-Verlag
Heidelberg, Neuenheimer Landstraße 28—30
Fernsprecher 27901
Berlin-Wilmersdorf, Heidelberger Platz 3
Fernsprecher 830301

J. F. Bergmann
München 27, Trogerstraße 56
Fernsprecher 440535

Band 169 **Inhaltsverzeichnis** Heft 2

Originalabhandlungen

Seite

Agterdenbos, J., Die Bestimmung von Barium als Sulfat 81

Brüggemann, J., und K. Bronsch, Die Bestimmung von Nitrofurazon in pflanzlichen und tierischen Geweben. Mit 6 Textabbildungen 88

Santhanam, K. S. V., and A. P. Madhavan Nair, Coulometric Estimation of Ferricyanides. With 1 Figure in the Text 102

Singh, B., S. S. Sahota and A. Singh, Perbenzoic Acid as Volumetric Reagent. Part I. Determination of Inorganic Reducing Agents. With 1 Figure in the Text 106

Khalifa, H., and A. Soliman, Back Titration with Mercuric Nitrate in Alkaline Medium. Estimation of Small Amounts of Bismuth and Analysis of its Binary Mixtures with Some Other Metals. With 1 Figure in the Text. 109

Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen usw. in dieser Zeitschrift berechtigt auch ohne besondere Kennzeichnung nicht zu der Annahme daß solche Namen im Sinn der Warenzeichen- und Markenschutz-Gesetzgebung als frei zu betrachten wären und daher von jedermann benutzt werden dürften.

Aus dem Laboratorium für analytische Chemie der Universität von Amsterdam (Holland)

Die Bestimmung von Barium als Sulfat

Von
J. Agterdenbos

(Eingegangen am 10. April 1959)

Die Bestimmung von Barium als $BaSO_4$ ist schon sehr alt. Jedoch wird noch immer darüber geschrieben, und zwar besonders über die Mitfällung von Fremdionen. Wir haben über dieses Thema ebenfalls Untersuchungen angestellt und die Menge des mitgerissenen Eisens bei drei grundsätzlich verschiedenen Methoden zur $BaSO_4$-Fällung bestimmt. Während der Untersuchung hatten wir den Eindruck, daß nach den in den meisten Handbüchern beschriebenen Arbeitsweisen das Barium nicht quantitativ gefällt wird. Auch dies Problem wurde daher untersucht.

Die quantitative Fällung

Nach den gebräuchlichen Verfahren werden ungefähr 100 mg Barium in 100—200 ml HCl-haltiger Lösung bei Siedetemperatur mit verdünnter Schwefelsäure langsam gefällt, digeriert, und meistens heiß filtriert. In den meisten Lehrbüchern wird angenommen, daß auf diese Weise alles Barium gefällt wird. Im Handbuch von Fresenius u. Jander[10] wird jedoch aufmerksam gemacht, daß noch Barium im Filtrat abgeschieden werden kann. Es wird empfohlen, in diesem Falle das Filtrat am folgenden Tage wieder zu filtrieren. Als unsere Arbeit schon beendet war, gaben Gupta u. Battacharya[11] eine Arbeit bekannt, in welcher ebenfalls darauf hingewiesen wird, daß das Barium auf diese Weise oft nicht quantitativ fällt. Durch Zusatz von Alkohol oder Aceton wird die Fällung quantitativ. Allen u. Johnston[2] haben schon 1910 nachgewiesen, daß bei der Sulfatbestimmung als $BaSO_4$ oft Verluste auftreten.

Versuche

In den Versuchen 1—30 (Tab. 1) wurden 200 mg $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ in so viel Wasser gelöst, daß die Gesamtflüssigkeitsmenge nach der Fällung 200 ml betrug. In den Versuchen 30—35 wurde dieselbe Bariummenge in 150 ml gefällt und danach wurden 100 ml Alkohol zugesetzt. Die angegebene Menge Salzsäure wurde als 2 n Lösung zugegeben. Die Zugabe von 10 oder 30 m Äquiv. H_2SO_4 erfolgte langsam als 2 n Lösung. Bei Anwendung von 100 m Äquiv. H_2SO_4 wurden zuerst 5 ml 2 n Lösung langsam zugegeben, und nach 1—2 min in einem Guß 5 ml 1:1 verdünnte Schwefelsäure. Die Schwefelsäure hatte immer Zimmertemperatur, die salzsaure

Tabelle 1

Die in Lösung bleibende Ba-Menge, berechnet als $BaSO_4$

Nr.	HCl m Äquiv.	H_2SO_4 m Äquiv.	Digerierzeit Std	Abkühlzeit Std	In Lösung mg $BaSO_4$
1a	10	10	1/4	—	0,41
b			1	—	0,38
c			2	—	0,10
2a	30	10	1/4	—	0,50
b			1	—	0,95
c			2	—	0,53
3a	30	10	1/4	—	1,28
b			1	—	0,86
c			1	20	0,07
4	30	10	1/4	—	1,43
5	30	30	1/4	—	0,28
6a	10	10	1	—	0,43
b			1	20	0,03
7a	10	30	1	—	0,16
b			1	20	0,05
8	10	100	1/4	—	0,21
9	10	100	1/4	2	0,00
10	10	100	1	—	0,05
11	10	100	1	—	0,26
12	10	100	1	2	0,00
13	10	100	1	—	0,00
14	10	30	1/4	2	0,02
15	10	100	1	—	0,69
16	10	100	1	—	1,48
17	10	100	1	—	0,00
18	10	100	1	—	0,05
19a	10	100	1/4	—	0,73
b			1	—	0,20
c			2	—	0,20
d			2	2	0,03
20a	10	100	1/4	—	0,39
b			1	—	0,38
c			2	—	0,74
d			2	2	0,02
21a	10	100	1/4	—	0,21
b			1	—	0,46
c			2	—	0,33
d			2	2	0,00
22a	10	100	1/4	—	1,66
b			1	—	0,48
c			2	—	0,35
d			2	2	0,00
23	30	10	1	2	0,41
24	30	10	1	2	0,34
25	30	10	1	2	0,55
26	30	10	1	—	0,73

Tabelle 1 (Fortsetzung)

Nr.	HCl m Äquiv.	H_2SO_4 m Äquiv.	Digerierzeit Std	Abkühlzeit Std	In Lösung mg $BaSO_4$
27a	10	100	1/4	—	0,21
b			1	—	0,22
c			2	—	0,47
28a	10	100	1/4	—	0,29
b			1	—	0,02
c			2	—	0,06
d			2	2	0,00
29a	10	100	1/4	—	0,23
b			1	—	0,09
c			2	—	0,09
d			2	2	0,00
30	30	10	1/6	2	0,00
31	30	10	1/6	2	0,00
32	30	10	1/6	2	0,01
33	30	10	1/6	1/4	0,00
34	30	10	1/6	1/4	0,08
35	30	10	1/6	1/4	0,07

$BaCl_2$-Lösung war auf etwa 100°C erhitzt. In den Versuchen 1—7, 19—22 und 27—29 wurden von derselben Lösung zu verschiedenen Zeiten kleine Mengen entnommen und darin wurde das Ba bestimmt.

In den Versuchen 13, 17 und 18 wurde kein Ba zugegeben. In den Versuchen 30—35 ließ man nach der Fällung 10 min bei Zimmertemperatur stehen, bevor der Alkohol zugesetzt wurde. Bei den Versuchen 27—29 wurde während des Digerierens ungefähr jede Viertelstunde kurz gerührt. Unter „Abkühlzeit" ist die Zeit zu verstehen, während der die Lösung nach dem Digerieren bei Zimmertemperatur stehen blieb, bevor sie filtriert wurde.

Die nicht gefällte Bariummenge wurde spektrographisch ermittelt. Dazu wurden 5 ml des Filtrats mit $SrCl_2$, Schwefelsäure und Alkohol versetzt, nach einer Nacht filtriert und der Niederschlag (5 mg $SrSO_4$ + Ba) mit dem Gleichstromkohlebogen spektrographiert. Die Ba-Menge wurde aus dem Intensitätsverhältnis I der Linien 4934 (Ba) und 4722 (Sr) gefunden. Mit bekannten Ba-Mengen erhielt man eine geradlinige Beziehung mit der Konzentration c ($I = mc + n$); m und n wurden nach der Methode der kleinsten Quadrate berechnet (man vgl. u. a. Maurice[19], Gottschalk u. Dehmel[14], Clavier[6] und Dixon u. Massey[8]). Man muß jedoch in Betracht ziehen, daß die üblichen Formeln nur gültig sind, wenn der Absolutwert der Streuung bei allen Konzentrationen konstant ist. In der analytischen Chemie ist es oft zweifelhaft, ob diese Bedingung erfüllt ist; in vielen Fällen ist die Streuung bei höheren Konzentrationen höher als bei niedrigeren. Daher sind besonders die berechneten Werte für die Streuungen bei m, n und c oft unsicher. Dasselbe gilt für den Wert der Nachweisgrenze.

Weiter sei darauf hingewiesen, daß die Gültigkeitsbereiche für m und n, welche oft berechnet werden (Youden[25]), nicht voneinander unabhängig sind. Bei den Ausreißertestverfahren sollte man dies berücksichtigen (vgl. Lark[16] und Mandel u. Linnig[18]). In unserer Arbeit war es sehr ungewiß, ob die Streuung bei allen Konzentrationen gleich war. Eine Angabe über die Genauigkeit ist daher schwer zu geben. Sehr roh schätzen wir für die Streuung σ ungefähr 0,05 mg bei den niedrigen und 10—15% bei den hohen Konzentrationen.

Ergebnisse

Die in Tab. 1 gegebenen Resultate kann man wie folgt zusammenfassen:

1. Nach den gebräuchlichen Arbeitsweisen wird $BaSO_4$ oft nicht quantitativ gefällt. Vollständige Fällung ist nach folgenden Methoden zu erreichen:

a) Wenn wenig H_2SO_4 (10 m Äquiv.) und viel HCl (30 m Äquiv.) zugegen sind, soll nach dem Digerieren gekühlt und über Nacht kalt stehen gelassen werden.

b) Wenn wenig HCl (10 m Äquiv.) und viel H_2SO_4 (100 m Äquiv.) zugegen sind, genügt es, nach dem Digerieren 2 Std stehen zu lassen.

c) Wenn kurz nach der Fällung Alkohol zugesetzt wird, kann nach $^1/_4$ Std abfiltriert werden.

2. Die Resultate sind auch statistisch ausgewertet worden. Weil wahrscheinlich keine normale Verteilung vorliegt, sind das Prüfverfahren nach WILCOXON[23] und graphische Darstellungen nach MURPHY[20] angewendet worden. Man findet ($\alpha = 0{,}05$.).

a) Bei 30 m Äquiv. HCl, 10 m Äquiv. H_2SO_4 und heißer Filtration treten in wenigstens 12% der Fälle Verluste auf, die größer als 0,95 mg (etwa 0,5%) sind.

b) Bei 10 m Äquiv. HCl, 100 m Äquiv. H_2SO_4 und heißer Filtration treten in wenigstens 10% der Fälle Verluste auf, die größer als 0,69 mg (etwa 0,3%) sind.

c) Bei Bedingungen wie unter b), jedoch mit gelegentlichem Rühren, sind die Verluste in wenigstens 10% der Fälle größer als 0,23 mg (etwa 0,1%).

d) Die unter b) beschriebene Methode gibt Resultate, die zwischen 0,03 und 0,91 mg besser sind als bei der unter a) beschriebenen Methode.

e) Die durch Rühren erzielte Verbesserung beträgt zwischen 0,04 und 0,46 mg.

Die Mitfällung von Eisen

Fällungsmethoden

Für die Herstellung von Niederschlägen zur Analyse gibt es unter anderem drei grundsätzlich verschiedene Arbeitsweisen. Gewöhnlich wird in heißer verdünnter Lösung gefällt, wir wollen diese Methode als „normal" bezeichnen. Von WILLARD[24] ist zuerst die Fällung „aus homogener Lösung" beschrieben. Dabei wird das zu fällende Agens (hier Sulfat) langsam *in* der Lösung gebildet, z. B. aus Dimethylsulfat, Sulfaminsäure oder Persulfat. Literaturübersichten über diese Methode geben WILLARD[24], GORDON[12,13], und AGTERDENBOS[1]. Von NJEGOVAN u. MARJANOVIĆ[22] wird empfohlen, die Fällung in kalter konzentrierter Lösung auszuführen. Diese letzte Methode scheint bisher nicht viel Anwendung zu finden, vielleicht, weil die erhaltenen Niederschläge schwer filtrierbar

sind. KOLTHOFF u. SANDELL[15] berichten zwar, daß die Methode von NJEGOVAN oft sehr saubere Niederschläge gibt; in ihren Arbeitsvorschriften geben sie jedoch immer die normale Arbeitsweise an.

Bei der Fällung aus homogener Lösung scheint das Problem der Mitfällung von Fremdionen bei der Bestimmung von Ba als $BaSO_4$ noch nicht direkt behandelt worden zu sein. NJEGOVAN u. MARJANOVIĆ[22] haben bei ihrer „schnellen" Fällung die Mitfällung von Eisen an $BaSO_4$ bei der Sulfatbestimmung untersucht. Über die Mitfällung bei der normalen Arbeitsweise wurde schon früher berichtet (vgl. KOLTHOFF u. SANDELL[15]).

Vorbehandlung der $BaCl_2$-Lösung

Die Behandlung der $BaCl_2$-Lösung vor der Fällung beeinflußt die Abmessungen der $BaSO_4$-Teilchen. BOGAN[4,5] beobachtete, daß bei Fällung von Sulfat mit $BaCl_2$ die $BaSO_4$-Teilchen bei Gebrauch frisch bereiteter $BaCl_2$-Lösung kleiner sind als bei Gebrauch älterer Lösungen. Wir fanden ähnliche Unterschiede, wenn frische oder alte $BaCl_2$-Lösung mit Schwefelsäure gefällt wurden. FISHER u. RHINEHAMMER[9] teilten mit, daß der Zusatz kleiner Mengen von Pikrinsäure oder vieler anderer Substanzen während des Alterns der $BaCl_2$-Lösung zu größeren $BaSO_4$-Teilchen führt (der Einfluß von Pikrinsäure war schon früher bekannt und wurde von LINDSLY[17] beschrieben). NIELSEN[21] fand größere Teilchen, wenn das Reaktionsgefäß zuerst mit Wasserdampf gereinigt wurde. Eine zufriedenstellende Erklärung dieser Befunde wurde bisher nicht gegeben. (Vgl. die Diskussion zwischen BOGAN[5] und BENEDETTI-PICHLER[3].) Möglicherweise besteht ein Zusammenhang zwischen einer von DAVIES, JONES u. NANCOLLAS[7] beschriebenen Untersuchung über AgCl und Eosin und den Befunden von FISHER u. RHINEHAMMER. DAVIES u. Mitarb. finden, daß nach Impfen einer übersättigten AgCl-Lösung mit AgCl-Kristallen sofort Kristallisierung eintritt. Die Kristallisation wird verzögert, wenn die AgCl-Kristalle in einer eosinhaltigen Lösung aufbewahrt worden sind. Wird das Eosin abgewaschen, bevor die Impfkristalle zugegeben werden, so kristallisiert die AgCl-Lösung wiederum sofort aus. Offenbar wird das AgCl mit einer Eosinschicht bedeckt und erst, wenn diese verschwunden ist, fängt die Kristallbildung an. Die Versuche von FISHER u. RHINEHAMMER sind vielleicht in ähnlicher Weise durch die Annahme zu erklären, daß die Keime in der $BaCl_2$-Lösung durch Pikrinsäure bedeckt werden. Die Zahl der „aktiven" Keime wird daher kleiner und die $BaSO_4$-Teilchen werden größer.

Versuche

Bei der Fällung wurde berücksichtigt, daß die Löslichkeit von $BaSO_4$ in Gegenwart von viel Eisen viel größer ist als in reinen Ba-Lösungen. Aus verschiedenen Versuchen war zu ersehen, daß zur quantitativen

Fällung der Zusatz von Alkohol und viel Schwefelsäure nötig war und daß über Nacht stehengelassen werden sollte.

Herstellung der $BaCl_2$-Lösungen. 1. Die frische Lösung wurde unmittelbar vor der Fällung hergestellt.

2. Die alte Lösung wurde 1 Monat vor der Fällung hergestellt. Die Menge $BaCl_2$ war in 2 ml gelöst, wenn schnell gefällt wurde, sonst in 25 ml.

3. Die Lösung mit Zusatz von Pikrinsäure wurde einen Tag vor der Fällung hergestellt. Sie enthielt 1 ml gesättigte Pikrinsäurelösung.

Arbeitsweise. 1. Normale Methode: Man versetzt 150 ml Lösung, die 200 mg $BaCl_2 \cdot 2H_2O$, 500 mg Eisen(III) und 30 m Äquiv. HCl enthält, bei Siedetemperatur tropfenweise mit 5 ml 2 n Schwefelsäure, digeriert 2 Std, kühlt 15 min, versetzt mit 5 ml verdünnter Schwefelsäure (1:1) und 100 ml Alkohol, läßt über Nacht stehen, filtriert, wäscht und glüht.

2. Schnelle Fällung: Man versetzt 7 ml Lösung, die 200 mg $BaCl_2 \cdot 2H_2O$, 500 mg Eisen(III) und 4 m Äquiv. HCl enthält, bei Zimmertemperatur auf einmal mit 0,5 ml Schwefelsäure (1:1) und sofort danach mit 140 ml heißem Wasser, das 26 m Äquiv. HCl enthält. Man digeriert und arbeitet weiter wie bei der normalen Methode.

3. Fällung aus homogener Lösung: Man arbeitet wie bei der normalen Methode, versetzt jedoch mit 400—500 mg sulfatfreiem $K_2S_2O_8$ statt mit 5 ml 2 n Schwefelsäure. Das Kaliumperoxydisulfat wird als Lösung in 15 ml Wasser langsam zugesetzt. Bis zur beginnenden Bildung des Niederschlages (1—2 min) wird gerührt.

Das Eisen wurde spektrographisch bestimmt. Kobalt war innerer Standard. Es wurden die Linien 3021 Å und 3025 Å (Eisen) und 3062 (Kobalt) benutzt. Die Resultate sind in Tab. 2 zusammengestellt.

Ergebnisse

Tab. 2 zeigt, daß das Alter der $BaCl_2$-Lösung keinen wesentlichen Einfluß auf die Mitfällung hat. Weiter ist daraus zu ersehen, daß bei der normalen Arbeitsweise viel mehr mitgefällt wird als bei den anderen Methoden. Ein großer Nachteil der schnellen Methode ist die schlechte Filtrierbarkeit des Niederschlages. Man soll daher dichtes Papier benutzen (z. B. Schl. & Sch. — Blauband); bei den anderen Methoden kann mit normalem Papier (z. B. Schl. & Sch. — Weißband) gearbeitet werden. Durch Koagulation mit Gelatine wird der mittlere Durchmesser der nach der schnellen Methode erhaltenen Teilchen vergrößert, es bleiben jedoch noch so viel kleine Teilchen übrig, daß normales Papier unbrauchbar ist.

Tabelle 2. *Mitfällung von Eisen(III) mit $BaSO_4$ in Prozenten*

$BaCl_2$-Lösung	Fällungsmethode		
	Normal	Schnell	Homogen
Frisch	0,66	0,23	0,13
	0,49	0,26	—
	0,66	0,15	0,12
Alt	0,65	0,15	0,09
	0,64	0,18	0,26
	0,60	0,14	0,23
Mit Pikrinsäure .	0,33	0,18	0,12
	0,74	0,24	0,13
	0,68	—	0,13

Die Fällung aus homogener Lösung ist daher bei dieser Bestimmung mehr zu empfehlen als die schnelle Fällung. Aber es ist sicher lohnend für Bestimmungen, die nicht aus homogenen Lösungen ausgeführt werden können, nachzuprüfen, ob die schnelle Fällung nicht bessere Resultate gibt als die Fällung nach der normalen Methode.

Zusammenfassung

Im ersten Teil dieser Arbeit wird gezeigt, daß die übliche Bestimmungsmethode von Ba als $BaSO_4$ oft Verluste durch unvollständige Fällung des $BaSO_4$ gibt. Um diese Verluste zu vermeiden, soll man das gefällte $BaSO_4$ nicht sofort nach dem Digerieren filtrieren, sondern es — in Abhängigkeit von der HCl- und H_2SO_4-Konzentration — kürzer oder länger kalt stehen lassen. Oder man setzt nach der Fällung Alkohol zu und kann dann schnell filtrieren.

Im zweiten Teil wird eine Untersuchung über die Mitfällung von Eisen beschrieben. Die Fällung aus heißer verdünnter Lösung gibt einen Niederschlag, der viel mehr Eisen (0,6%) enthält als die Niederschläge, welche bei schneller Fällung aus kalter konzentrierter Lösung (0,2%) oder bei langsamer Bildung des Sulfations aus $K_2S_2O_8$ (0,2%) entstehen. Die schnelle Fällung gibt jedoch schwer filtrierbare Niederschläge. Das Alter der $BaCl_2$-Lösung vor der Fällung hat keinen wesentlichen Einfluß auf die Mitfällung.

Das nichtgefällte Ba und das mitgefällte Fe werden spektrographisch bestimmt. Es wird dabei auf einige Probleme bei der Anwendung der Methode der kleinsten Quadrate hingewiesen.

Der Autor dankt Prof. Dr. W. van Tongeren für sein Interesse an dieser Arbeit und J. E. Ordelmann und Yvonne C. de Wijs für die gewissenhafte Ausführung der Versuche.

Literatur

[1] Agterdenbos, J.: Chem. Weekbl. **51**, 571 (1955); vgl. diese Z. **150**, 281 (1956). — [2] Allen, E. T., u. J. Johnston: J. Amer. chem. Soc. **32**, 588 (1910). — [3] Benedetti-Pichler, A. A.: Analyt. Chemistry **27**, 1505 (1955). — [4] Bogan, E. J.: Abstracts of Doctoral Dissertations **56** (1949); Ohio State Univ. Press. — [5] Bogan, E. J.: Analyt. Chemistry **27**, 1506 (1955). — [6] Clavier, A.: Chim. et Ind. **77**, 79, 297 (1957). — [7] Davies, C. W., A. L. Jones and G. H. Nancollas: Trans. Faraday Soc. **51**, 1232 (1955). — [8] Dixon, W. J., u. F. J. Massey: Introduction to Statistical Analysis, 2nd Edit. Mac Graw-Hill, New York 1957. — [9] Fisher, R. B., u. T. B. Rhinehammer: Analyt. Chemistry **26**, 244 (1954). — [10] Fresenius, R., u. G. Jander: Handbuch der analytischen Chemie, Dritter Teil, Band II/a, S. 370. Berlin, Göttingen, Heidelberg: Springer 1940. — [11] Gupta, T. C., u. A. K. Battacharya: diese Z. **161**, 321 (1958). — [12] Gordon, L.: Analyt. Chemistry **24**, 459 (1952); vgl. diese Z. **139**, 44 (1953). — [13] Gordon, L.: Record Chem. Progress, vol. 17 no. 3, S. 125 (1956). — [14] Gottschalk, G., u. P. Dehmel: diese Z. **159**, 81 (1957); **160**, 161 (1958). — [15] Kolthoff, I. M., u. E. B. Sandell: Textbook of Quantitative Inorganic Analysis 3rd. Edit. p. 325. The Macmillan Company New York 1952. — [16] Lark, P. D.: Analyt. Chemistry **26**, 1712 (1954); vgl. diese Z.

148, 149 (1955/56). — [17] LINDSLY, C. H.: Ind. Engng. Chem., anal. Edit. 8, 176 (1936); vgl. diese Z. 113, 456 (1938). — [18] MANDEL, J., u. F. J. LINNIG: Analyt. Chemistry 29, 743 (1957). — [19] MAURICE, M. J.: diese Z. 158, 271 (1957). — [20] MURPHY, R. B.: Ann. Math. Stat. 19, 581 (1948). — [21] NIELSEN, A. E.: Acta chem. scand. 11, 1512 (1957). — [22] NJEGOVAN, V., u. V. MARJANOVIĆ: diese Z. 117, 109 (1939). — [23] WABEKE, D., en C. VAN EEDEN: Handleiding voor de toets van Wilcoxon. Mathematisch Centrum, Amsterdam. — [24] WILLARD, H. H.: Analyt. Chemistry 22, 1372 (1950); vgl. diese Z. 139, 44 (1953). — [25] YOUDEN, W. J.: Statistical Methods for Chemists. London, Chapman and Hall Ltd. 1951.

Dr. J. AGTERDENBOS, Analytisch Chemisch Laboratorium, Croesestraat 77A, Utrecht (Holland)

Aus dem Institut für Physiologie und Ernährung der Tiere, Universität München (Vorstand: Prof. Dr. Dr. JOHS. BRÜGGEMANN)

Die Bestimmung von Nitrofurazon in pflanzlichen und tierischen Geweben

Von

JOHANNES BRÜGGEMANN und KURT BRONSCH

Mit 6 Textabbildungen

(Eingegangen am 13. April 1959)

Die stellenweise großen Aufzuchtverluste beim Geflügel sind zu einem erheblichen Teil auf die Coccidiose zurückzuführen, die durch den Befall mit den Erregern Eimeria tenella, E. maxima, E. necatrix oder Cl. acervulina verursacht wird. Daher kommt den in den letzten Jahren entwickelten, prophylaktisch wirkenden Coccidiostatica eine besondere Bedeutung zu. Einer dieser Stoffe ist Nitrofurazon, ein 5-Nitro-2-furaldehyd-semicarbazon, das den Tieren wie andere Anticoccidiosemittel wegen des geringen Arbeitsaufwandes und auch wegen der hierdurch erreichten kontinuierlichen Applikation am besten über das Futter zugeführt wird. Die prophylaktische Dosierung von 0,0067% im Alleinfutter und 0,011% im Mehlfutter besitzt nur eine geringe Toleranz, da schon bei Dosierungen von 0,02% im Alleinfutter Wachstumsverzögerungen möglich sind. Eine Kontrolle des mit solchen Zusätzen versehenen Futters ist demnach unerläßlich. Weiterhin ist für die Erforschung der hygienischen Unbedenklichkeit wichtig zu wissen, ob Nitrofurazon auch in das Fleisch der Hühner übergehen und sich unter Umständen dort kumulieren kann, also das sogenannte Rückstandsproblem aufwirft. Einer Bestimmung dieses in Spuren wirkenden Stoffes in pflanzlichen und tierischen Geweben kommt daher ebenfalls große Bedeutung zu.

Literatur

Nitrofurazon (NFZ) ist ein gelber, kristalliner, geruchloser Körper, der unter Zersetzung bei 236°—240°C schmilzt. Er ist in Wasser nur zu 22 mg-%, in Alkohol zu 92 mg-% und in Dimethylformamid zu 6,7% löslich[9]. Es ist als Substanz stabil, wenn es nicht längere Zeit dem Tageslicht ausgesetzt wird. Gelöst besitzt NFZ eine große Empfindlichkeit gegen Licht des normalen Spektrums und im UV-Bereich. Das Absorptionsmaximum richtet sich nach dem Lösungsmittel. Der Nachweis kann in alkalischer Lösung erfolgen, wodurch eine Verschiebung des gelben Spektrums nach Gelbbraun bis Rosarot erfolgt.

Ells, McKay u. Paul[5] haben 1953 erstmals ein Bestimmungsverfahren für Nitrofurazon vorgeschlagen, bei dem dieses in das Phenylhydrazon des 5-Nitro-2-furaldehyd übergeführt und als solches colorimetrisch bestimmt wird. 1956 haben Buzard, Ells u. Paul[2] einige Verbesserungen mitgeteilt, die u.a. eine Messung im elektrischen Colorimeter (Elko II der Firma Zeiss) gestatten. Für die Anwendung auf Futtermittel ist eine besondere Vorbereitung der Proben notwendig, da durch die organischen Lösungsmittel, in denen NFZ aufgenommen wird, auch eine Vielzahl von anderen Chromogenen unbekannter Herkunft mitgelöst wird. Die Autoren versuchen daher, diese wenigstens teilweise in der zuvor gesiebten und fein gemahlenen Probe mit Heptan, Tetrachlorkohlenstoff und Hexan zu extrahieren. Für die Bestimmung in tierischen Geweben wird auf diesen Arbeitsgang verzichtet (Buzard u. Mitarb.[3]). Allerdings kann hiernach das NFZ nur im Hühnermuskel bestimmt werden, der weitgehend frei von in organischen Lösungsmitteln löslichen Chromogenen ist.

Nagasawa u. Ohkuma[7] gehen einen anderen Weg und koppeln das NFZ mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin, so daß sie eine gravimetrische Bestimmung anschließen können. Dixon[4] schlägt 1955 eine papierchromatographische Trennung des Futtermittelextraktes vor, um das mit Alkohol eluierte NFZ dann spektrophotometrisch auszuwerten. 1956 haben weiterhin van Zijl u. Goossens[10] zur Beseitigung der störenden Beimengungen eine Acetonextraktion des NFZ bekanntgemacht, wobei die miterfaßten Störsubstanzen durch milde Oxydation mit Kaliumpermanganat beseitigt werden.

Beckman teilt 1958 ein anderes Verfahren mit, in dem zur Reinigung des Futtermittelextraktes dessen Trennung an der Aluminiumoxydsäule vorgeschlagen wird. Anschließend kann die Bestimmung entweder mit Phenylhydrazin nach Buzard u. Mitarb.[2] erfolgen oder wie auch beim Nachweis von NFZ durch Reaktion mit Kalilauge.

Aus dieser kurzen Darlegung ist zu entnehmen, daß weniger die Bestimmung des Nitrofurazons problematisch ist, als seine möglichst vollständige und spezifische Extraktion aus organischen Materialien. Während unserer NFZ-Bestimmungen hatten wir, obwohl wir uns zunächst die Erfahrungen von Ells u. Mitarb.[5] und Buzard[2] zu eigen machten, mit größeren Schwierigkeiten zu kämpfen, die den hohen

Anforderungen in der Analytik eines in Spuren in verschiedenen organischen Materialien befindlichen Stoffes entgegenstehen und über deren Lösung nachstehend berichtet werden soll.

Eigene Versuche

A. Die Bestimmung von Nitrofurazon als 5-Nitro-2-furaldehyd-phenylhydrazon

1. Anwendung des Verfahrens auf Mischfuttermittel

Zunächst wurde das Verfahren zur Bestimmung von Nitrofurazon nach ELLS u. Mitarb.[5] sowie BUZARD u. Mitarb.[2] nachgearbeitet, wobei die Vorschläge von MIDDELDORF[6] übernommen worden sind, beide Methoden in sinnvoller Weise zu kombinieren.

Methode. Nach dem Mahlen des meist pelletierten Mischfutters wird dieses entsprechend den Vorschriften von ELLS u. Mitarb.[5] durch ein 0,3 mm Maschensieb geschüttelt und dann je 10 g hiervon in ein Allihnsches Rohr 15aG3 gefüllt. Die Vorextraktion erfolgt mit den nachstehend genannten, jeweils 50—60° C warmen Lösungen: 60 ml Heptan, 25 ml Heptan-Tetrachlorkohlenstoff (1:1), 50 ml Tetrachlorkohlenstoff, 25 ml Heptan-Tetrachlorkohlenstoff (1:1) und schließlich 25 ml Hexan. Hierdurch werden ein großer Teil der störenden gelbgrünen Pigmente einschließlich Vitamin B_2 sowie Fette entfernt. Die Probe wird trockengesaugt und dann in einen Erlenmeyer-Kolben übergeführt, in dem das NFZ entweder 1 Std lang mit abs. Alkohol bei 55°—60° C[2] oder für 15 min bei Zimmertemperatur mit 50 ml Dimethylformamid[1] unter Lichtabschluß extrahiert wird. Nach dem Abfiltrieren durch ein Filter (Schl. & Sch. No. 588) werden 25 ml des Extraktes mit gleichen Teilen Wasser versetzt und nach dem Abkühlen je 5 ml hiervon in 2 Reagensgläser pipettiert. Zur Ermittlung weiterer Chromogene ist das NFZ des einen Ansatzes mit 5—10 mg Natriumdithionit zu reduzieren, wobei es farblos wird und damit die nicht reduzierbaren Chromogene meßbar macht. Zu beiden Röhrchen werden nunmehr 5 ml einer frisch zubereiteten Phenylhydrazinlösung (0,5 g Phenylhydrazin in 67 ml Wasser lösen. 50 ml hiervon mit 50 ml 5 n Salzsäure versetzen) gegeben und die Hydrazonbildung für 25 min bei 70° C im Wasserbad unter Lichtabschluß vorgenommen. Nach dem Abkühlen wird das rötliche 5-Nitro-2-furaldehyd-phenylhydrazon in 10 ml Toluol ausgeschüttelt, das sich dann gelb färbt. Anschließend an das Zentrifugieren kann die klare Lösung im Elko II bei S 45 ($d = 1$ cm) oder im Spektralphotometer bei 440 mμ gemessen werden.

Die Eichkurve mit reinem NFZ ließ sich ohne Schwierigkeiten aufstellen, während industrielle Mischfutter mit NFZ-Zusatz anfangs nicht in jedem Fall reproduzierbare Ergebnisse brachten. In eigenen Modellfuttern mit selbst eingemischtem NFZ (10 mg-%) ließ sich das Coccidiostaticum zu 100 $\pm$ 2,5% wiederfinden. Wurden jedoch von der Industrie gemischte Futtermischungen untersucht, ergaben sich Untergehalte, die vor allen Dingen nach dem Pelletieren festzustellen waren.

Als Ursache hierfür ist die mangelhafte Extraktionstemperatur erkannt worden. Während die Erwärmung des Alkohols als selbstverständlich gilt, ist angenommen worden, daß das Dimethylformamid schon bei Zimmertemperatur für NFZ ausreichende Extraktionseigenschaften besitzt. Wie Abb. 1 zeigt, trifft dies für mehlförmige

Futter auch im allgemeinen zu, nicht dagegen, wenn diese pelletiert worden sind. Mit steigenden Temperaturen des Wasserbades, in dem die Proben geschüttelt werden, vergrößert sich die Extinktion bis auf einen Wert, der der eingemischten NFZ-Konzentration entspricht. Auf Grund der in Abb. 1 im Durchschnitt wiedergegebenen Befunde legten wir die Extraktionstemperatur auf 70° C fest. Dieser Wert konnte bei Reihenuntersuchungen als maximale Bedingung für die Extraktion bestätigt werden. — Die zur Extraktion erforderliche Zeit ergibt sich aus Abb. 2 mit 30 min. Es treten keine Lösungsmittelverluste auf, wenn die Erlenmeyer-Kolben mit Schliffstopfen verschlossen werden.

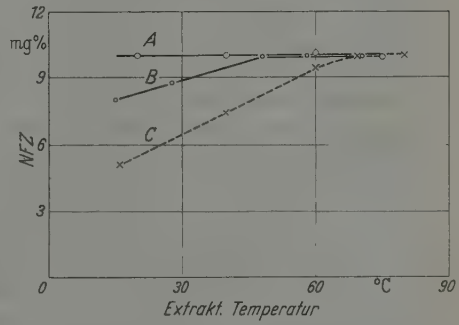


Abb. 1. Versuche mit steigender Extraktionstemperatur an mit 10 mg-% Nitrofurazon versetztem Futter in Dimethylformamid. *A* mehlförmiges Geflügelfutter, NFZ eingemischt; *B* NFZ in mehlförmiges Futter eingemischt und anschließend gemahlen (kurzzeitige Erwärmung); *C* NFZ in mehlförmiges Futter eingemischt und dann pelletiert (Einwirkung von Feuchtigkeit und Wärme bis zu 75° C)

Es war zu klären, ob die sich steigernde Zunahme der Extinktion nach heißer Dimethylformamid-Extraktion tatsächlich auf eine echte Vermehrung des erfaßten NFZ zurückging. Deswegen wurden unsere eigenen mit NFZ versehenen Futter den gleichen Bedingungen unterworfen. Sie zeigten mit steigender Temperatur kein Anwachsen der Extinktion, die auf eine Vermehrung störender Begleitsubstanzen hätte schließen lassen (Abb. 1). Ein weiterer diesbezüglicher Hinweis ergab sich in der unwesentlichen Vergrößerung des Blindwertes aller untersuchten Futtermittelproben. Auch die vergleichsweise mit heißem Alkohol extrahierten Proben brachten dieselben Ergebnisse wie nach Benutzung von heißem Dimethylformamid. Da aber selbst die Alkoholextraktion für sich gesehen ebenfalls keinen objektiven Maßstab zur vorliegenden Frage abgab, wurde letztlich die weiter unten beschriebene, chromatographische Nitrofurazonbestimmung ausgebaut. Sie bestätigte, wie schon in Abb. 1 gezeigt, daß Dimethylformamid bei Zimmertemperatur je nach der

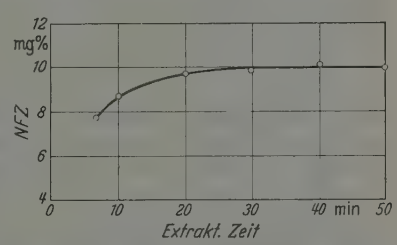


Abb. 2. Durchschnittswerte von der Ermittlung der Extraktionszeit des Nitrofurazons aus Geflügelmischfutter mit Hilfe von Dimethylformamid

Zusammensetzung und der mechanischen Behandlung (Pelletierung) des Futters nicht sämtlich vorhandenes NFZ erfaßt. Bei einer Schütteldauer von 30 min und bei 70°C ist jedoch in jedem Fall bei den bisher untersuchten Proben eine vollständige Extraktion des Nitrofurazons gegeben. Die Steigerung der Extinktion nach der Erwärmung der Extraktionslösung entspricht damit einem fortschreitenden Herauslösen von Nitrofurazon aus dem Futtergemisch.

Es war nunmehr fraglich, ob die Futterproben unter diesen verschärften Extraktionsbedingungen vor der Analyse noch ausgesiebt werden mußten, wie dies von beiden oben genannten Arbeitsgruppen gefordert wurde[1,2,5]. Wurde nämlich das Geflügelfutter nach dem Mahlen in einer hochtourigen Condux-Mühle mit einer Papiertüte aufgefangen, wobei zusammen mit dem Luftstrom feine Mahlteilchen seitlich austreten konnten, fielen gegenüber der Verwendung von filternden Leinensäckchen bei denselben Proben Untergehalte an NFZ auf. Diese Beobachtung ließ Entmischungsvorgänge vermuten, zumal Nitrofurazon mit einer Korngröße von 10—50 μ zu den feinsten Partikelchen eines Mahlgutes gehört. Durch Siebversuche konnte dieser Verdacht erhärtet werden: Je feiner hierbei die Maschen gewählt wurden, um so höher war der zu analysierende NFZ-Gehalt. Ein Beispielswert ist in Tab. 1 wiedergegeben.

Tabelle 1. *Siebversuche*

Geflügelfutter mit 10 mg-% NFZ	Gefunden mg-% Nitrofurazon
Nur gemahlen, nicht gesiebt .	10,0
Mit DIN 20 (0,3 mm Maschenweite) ausgesiebt	11,6
Mit DIN 30 (0,2 mm Maschenweite) ausgesiebt	14,2

Je nach dem Spelzengehalt, also letztlich nach dem Gütegrad des Ausmahlens von Hühnerfutter vor der Einmischung von Nitrofurazon, waren die absoluten Werte gegenüber diesem Beispielfutter leicht verändert, ohne jedoch die hier wiedergegebene Tendenz zu beeinflussen. Ein Aussieben des Futters mit feinmaschigem Material muß folglich unter allen Umständen unterbleiben und ist bei Anwendung der heißen Dimethylformamid-Extraktion nach den hier durchgeführten Versuchen auch nicht erforderlich (Tab. 1).

Unter Berücksichtigung dieser beiden Punkte ist die Bestimmung von NFZ in Mischfuttermitteln als Phenylhydrazon zwar langwierig, aber im Hinblick auf die Konzentration des Coccidiostaticums sehr genau, wie die Wiederauffindungsversuche an Modellfuttern mit einer Schwankung von $\pm$ 2,5% und die Reproduzierbarkeit der Werte mit $\pm$ 6% bei den aus dem Handel gezogenen Futterproben zeigen.

Ein Nachteil dieser Methode liegt in der mangelhaften unteren Erfassungsgrenze von Nitrofurazon, da Leerfutter selbst nach Abzug des Blindwertes unter Zugrundelegung der weiter vorn angegebenen Arbeitsvorschrift Extinktionen bis 0,08 liefert. Dies entspricht einem scheinbaren

Wert von 1,4 mg-% NFZ. Die Ursache hierfür konnte nicht gefunden werden, doch waren NFZ-Spuren sicher auszuschließen. Der brauchbare Meßbereich liegt demnach für dieses Verfahren ab 2 mg-% NFZ und kann nach oben durch entsprechende Verdünnung beliebig erweitert werden.

2. Anwendung des Verfahrens auf tierische Gewebe

Das vorstehend genannte Verfahren wurde unter entsprechenden Abwandlungen auf die Bestimmung von Nitrofurazon in tierischen Organen abgewandelt. Hierbei ist in folgender Weise vorgegangen worden:

Methode. Die jeweiligen, zur Untersuchung anstehenden Gewebe wurden nach dem Homogenisieren bei 45°C und 50 Torr im Vakuumtrockenschrank für 8 Std getrocknet. 5 g des so gewonnenen Pulvers sind wie oben geschildert mit Heptan, Tetrachlorkohlenstoff und Hexan vorextrahiert und dann mit 25 ml Dimethylformamid versetzt worden. Die Extraktion erfolgte bei 70°C für 30 min. 12,5 ml des filtrierten Extrakts wurden dann mit gleichen Teilen Wasser vermischt und 5 ml hiervon denselben Reaktionsbedingungen unterworfen, wie oben angegeben.

Die Experimente erstreckten sich auf Geflügelfleisch, wobei im einzelnen folgende Organe untersucht worden sind: Haut, Oberschenkel- und Brustmuskulatur, Muskelmagen, Leber, Niere und Darmkanal.

Zunächst wurden Organe solcher Hühner untersucht, die bislang noch kein Nitrofurazon erhalten hatten. Unter Abzug des durch Reduktion erhaltenen Blindwertes ergaben die Fleischproben vom Brustmuskel eine Extinktion, die je Gramm Trockensubstanz im Durchschnitt einer scheinbaren Nitrofurazonmenge von 3,4 μg entsprach.

Beim Oberschenkelmuskel lag diese Extinktion wenig höher, so daß sich bei den von uns benutzten Geweben ein angeblicher NFZ-Gehalt von 4,4 μg je Gramm Trockensubstanz ergab. Diese Extinktionen stimmen überein mit den von Spingler[8] gefundenen Werten, die unter Benutzung einer modifizierten Methode von Buzard u. Mitarb.[3] erhalten worden sind. Unsere Leber-Leerwerte mit scheinbar 45 μg NFZ je Gramm Trockensubstanz liegen aber gut um das Doppelte höher, als dieser Autor angegeben hat. Dies ist bei der wechselnden Zusammensetzung der Leber vor allem in Abhängigkeit von der Ernährung nicht befremdend.

Für 100 g frischen Brust- bzw. Oberschenkelmuskel täuschen diese Leerwerte somit durchschnittlich 120 μg NFZ vor. Für 100 g Frischleber liegt diese Größe bei 945 μg. Das bedeutet, daß einmal etwa 0,13 und andererseits 1,0 mg als untere Erfassungsgrenze für Nitrofurazon je 100 g Frischsubstanz für das angegebene Verfahren angesehen werden muß. Da aber, wenn überhaupt, in der Leber am ehesten Spuren von NFZ nachweisbar sein werden, sind die Bemühungen um eine erfolgversprechendere, chromatographische Reinigung und Trennung der Extrakte intensiviert und daher mit dieser Methode keine Zusatzversuche durchgeführt worden.

B. Säulenchromatographische Trennung des Extraktes mit anschließender colorimetrischer Nitrofurazonbestimmung nach Reaktion mit Alkali

Die papierchromatographische NFZ-Bestimmung nach DIXON[4] ist nicht nur äußerst langwierig, sondern liefert auch bei den geringen Konzentrationen, mit denen das NFZ in den Futtermitteln enthalten ist, wenig genaue Werte. Deswegen wurde das säulenchromatographische Verfahren von BECKMAN[1] nachgearbeitet, wobei das NFZ nach der Reinigung entweder als Phenylhydrazon bestimmt werden kann oder über eine Rotfärbung nach Zufuhr von Kalilauge. Diese Reaktion wird wie erwähnt auch für den Nachweis von NFZ verwendet und soll innerhalb von pflanzlichen und tierischen Materialien spezifisch sein.

1. Die Vorbereitung der Proben zur Messung

Im einzelnen gibt BECKMAN[1] an, daß Futtermittel zunächst zu zerkleinern sind und dann mit einem Sieb mit 0,85 mm Maschenweite ausgesiebt werden müssen. Die sich anschließende Dimethylformamidextraktion könne unter Ausschluß von sichtbarem und UV-Licht bei Zimmertemperatur erfolgen.

Auch bei Anwendung dieses Verfahrens hat sich gezeigt, daß die NFZ-Extraktion bei Zimmertemperatur nicht vollständig ist und daher bei 70° C für eine halbe Stunde durch Schütteln im Wasserbad erfolgen muß. Zur Methode des Aussiebens ist bereits Stellung genommen worden, sie ist nicht nur unnötig, sondern führt auch zu falschen Ergebnissen. Da sich bei der anschließenden Chromatographie eine Vorextraktion des Futters erübrigt, kann auch auf das Mahlen z. B. des pelletierten Futters verzichtet werden.

Tabelle 2. *Extraktionsversuch*

Futter mit 10 mg-% NFZ (pelletiert)	Gefunden mg-% Nitrofurazon
NFZ mit Dimethylformamid (70° C 30 min) aus pelletiertem Futter extrahiert (ungemahlen)	9,99
NFZ wie oben aus der zuvor gemahlenen Probe extrahiert. . .	9,97

Heißes Dimethylformamid löst nicht nur die Pellets auf, sondern führt auch bei dieser Konsistenz des Futters zur quantitativen Erfassung des Nitrofurazons. Tab. 2 gibt die Durchschnittswerte unserer entsprechenden Versuche wieder. Sie sind inzwischen bei der serienmäßigen Durchführung von Futtermittelkontrollen bestätigt worden.

2. Chromatographie

Nach BECKMAN erfolgt die chromatographische Trennung des Extraktes an einer Al_2O_3-Säule, durch die das Filtrat des Extraktes gesaugt wird. Es ist mit reinem Dimethylformamid nachzuspülen und diese Phase als Vorlauf zu verwerfen. An der Stelle, an der in der Säule Nitrofurazon adsorbiert wird, entsteht ein roter Ring. Die Elution soll mit 95% Äthylalkohol erfolgen.

Das hier verwendete Aluminiumoxyd nach Brockmann (Merck) zeigte von Charge zu Charge ein anderes Adsorptionsverhalten, so daß es vorher auf eine einheitliche Aktivität gebracht werden mußte. Zunächst ist es hierzu über Nacht bei 750°C geglüht worden, um 4 Std vor Gebrauch mit Wasser teilweise wieder desaktiviert zu werden. Wird auf diesen Arbeitsgang verzichtet, läuft das NFZ mit der Dimethylformamidlösung weitgehend durch. Dem Säuleneffekt liegen folglich nicht ausschließlich adsorptive Kräfte zugrunde, wofür auch die Rotfärbung spricht, die zwischen Al_2O_3 und NFZ zustande kommt.

Aus den Versuchsreihen ergab sich, daß aus Geflügelmischfutter, welches normalerweise einen Wassergehalt von 10—13% besitzt, mit der 4—5% igen Zugabe von Wasser an das zuvor geglühte Al_2O_3 das NFZ aus der Dimethylformamidlösung am vollständigsten adsorbiert wurde (Tab. 3).

Tabelle 3. *Adsorptionsversuche an der vorbehandelten Al_2O_3-Säule*

Al_2O_3 bei 750°C für 14 Std geglüht Desaktivierung mit Wasser in Prozent	Wiederauffindung des NFZ in einem Mischfutter mit 11% H_2O und einer Konzentration von 9,65 mg-% Nitrofurazon in mg-%
2	6,1
4	9,7
6	9,5
8	9,45
10	8,65

Werden dagegen tierische Gewebe oder Exkremente analysiert, die auf Grund ihres hohen Wassergehaltes am besten zuvor zu trocknen sind, ist das Al_2O_3 der Säule entsprechend mit 10% Wasser zu desaktivieren. Unter diesen Umständen wird das Nitrofurazon in der Säule so adsorbiert, daß es selbst mit größeren Mengen von Dimethylformamid nicht eluierbar ist. Andererseits wird hierdurch eine weitgehende Reinigung der Säule mit nicht adsorbierbaren Extraktstoffen erreicht. Unter anderem kann so Furazolidon mit dem DMF ausgewaschen werden, ein Coccidiostaticum, das als 5-Nitro-2-furfuryliden-3-amino-2-oxazolidon ebenfalls mit KOH eine Färbung gibt.

Weiterhin konnte festgestellt werden, daß eine trockene Beschickung der Aluminiumsäule zu kleinen, reproduzierbaren Nitrofurazonverlusten führte. Unter Benutzung der mit 5% Wasser vorbehandelten Säule wurden bei der Chromatographie des Futtermittelextraktes zunächst nur 94,8 $\pm$ 5,02% und beim Fleischextrakt sogar nur 83,2 $\pm$ 4,81% Nitrofurazon wiedergefunden. In der zuvor mit reinem Dimethylformamid beschickten und dadurch angefeuchteten Säule sind diese Verluste vermeidbar.

3. Farbentwicklung

Wird zur Elution statt 96% igem Äthylalkohol nur 60% iger verwendet, werden trotz vollständiger Erfassung des NFZ erheblich weniger Chromogene aus der Säule herausgelöst. Der Blindwert, mit dem bei diesen Verfahren letztlich noch gerechnet werden muß, liegt dann selten

oberhalb einer Extinktion von 0,03. Für diesen Prozeß kann auch vergällter Alkohol verwendet werden, sofern er die spätere colorimetrische Bestimmung nicht beeinflußt. Mit Erfolg läßt sich ein mit 1% Vergällungsbenzin genußuntauglich gemachtes Äthanol benutzen.

Nach der Vorschrift von BECKMAN wird das alkoholische, Nitrofurazon enthaltende Eluat mit Dimethylformamid auf ein konstantes Volumen gebracht, eine Menge für den Blindwert entnommen und zum verbleibenden Rest 1 ml einer 1 n KOH-Lösung in Äthylalkohol-Wasser 1:1 hinzupipettiert. Die entstehende, rosarote Farbe wird bis 2 min hiernach im Spektrophotometer bei 490 mμ gemessen. Sie soll für Nitrofuzaron spezifisch sein, ist aber länger nur im Dunkeln und hier auch nur für 15 min beständig.

Wie aus Abb. 3 entnommen werden kann, ist an der zwischen Nitrofurazon und Kalilauge entstehenden Farbtönung auch das Lösungsmittel mitbeteiligt. Die Farbe in alkoholisch-wäßriger Lösung hat einen orangeroten Charakter und besitzt mit einem Adsorptionsmaximum von 460 mμ ein anderes spektrales Verhalten als die NFZ-KOH-Dimethylformamid-Lösung mit einem mehr violetten Rot. Dies hat in Mischungen beider Lösungsmittel vor allem auch Bedeutung für die Farbintensität. Da im alkoholischen Eluat, bei dem nachstehend im einzelnen aufgeführten Bestimmungsverfahren bis zu 12% Dimethylformamid enthalten sein kann und dies eine Zunahme von 0,06 Extinktionswerten mit Verschiebung des Filterschwerpunktes bedeutet, ist nach dem Auffüllen des Eluats mit 60% Alkohol auf ein bestimmtes Volumen eine etwa 8fache Verdünnung mit 60%igem Alkohol hergestellt worden, die diesen möglichen Fehler auf eine bedeutungslos kleine Größe hinabdrückt. Die hierdurch abgeschwächte Farbe, die dem Lambert-Beerschen Gesetz unterliegt, kann gut in 5 cm-Küvetten bei 460 mμ im Spektrophotometer gemessen werden. Für die Reihenuntersuchungen haben wir den genauer arbeitenden Elko II benutzt mit dem Filter S 47.

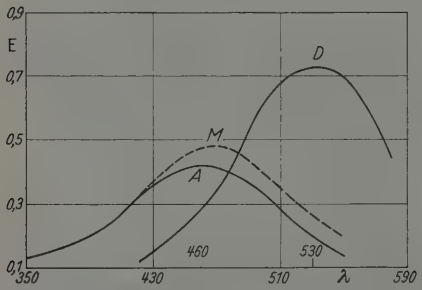


Abb. 3. Spektrales Verhalten von Nitrofurazon mit KOH in 60%iger alkoholischer Lösung (*A*), in reinem Dimethylformamid (*D*) und in mit 12% Dimethylformamid versetztem 60%igen Alkohol (*M*)

4. Zum Mechanismus und zur Spezifität der Reaktion

Das dem analytischen Verfahren zugrunde liegende Gesamtspektrum des Nitrofurazons in alkalischer Lösung ist aus Abb. 4 zu entnehmen. Die gelbe Farbe des NFZ in reinem Alkohol rührt von der Bande 370 mμ her und ist geknüpft an die in Konjugation stehende Nitrogruppe. Nach

Zugabe von KOH, das hier direkt in die Küvette eingegeben worden ist, und zwar für diese Messungen ebenfalls als reine alkoholische, titrimetrisch bestimmte Lösung, erfolgt mit steigender Konzentration eine Verschiebung der λ max auf 470 ± 3 mμ. Der Punkt 4 des Gesamtspektrums ist auf die Zeit 0 extrapoliert, da bei dieser Konzentration ein Weiterreagieren stattfindet, das zur Abschwächung der Farbe führt. Für die Messung bei $\lambda = 470$ mμ in Alkohol ist eine wesentliche Störung

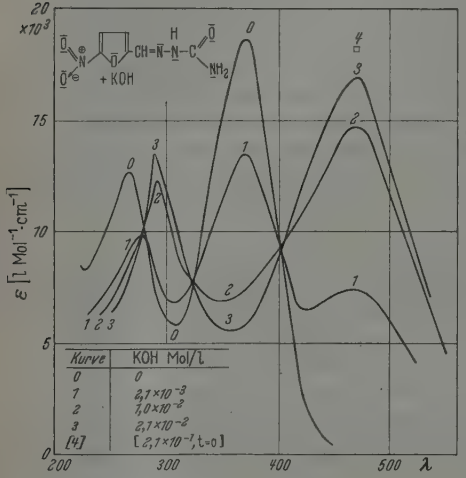


Abb. 4

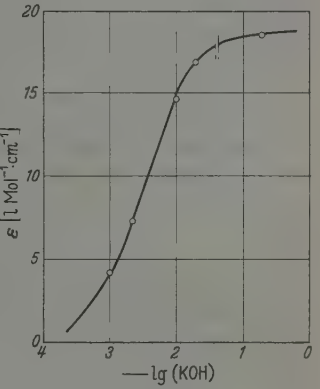


Abb. 5

Abb. 4. Gesamtspektrum des Nitrofurazons mit und ohne Alkali in reinem Alkohol

Abb. 5. Verlauf des molaren dekadischen Extinktionskoeffizienten für 470 mμ von Nitrofurazon in Abhängigkeit vom Logarithmus der Alkalikonzentration in Alkohol

durch die NFZ-Bande 370 mμ nicht zu erwarten, da diese den molaren Extinktionskoeffizienten von $\varepsilon = 100$ gegenüber den der Alkaliverbindung von $\varepsilon = 19000$ hat.

In Abb. 5 ist das Gleichgewichtsverhalten zwischen NFZ und KOH noch einmal zusammengestellt, woraus sich ergibt, daß 1 Mol KOH mit 1 Mol NFZ in Verbindung tritt. Die im Verfahren benutzte KOH-Konzentration von $4 \cdot 10^{-2}$ Mol/l ist zulässig, da geringe Konzentrationsänderungen, die im Verlauf der analytischen Messungen vorkommen können, in diesem Bereich nur einen innerhalb der Fehlergrenze liegenden Einfluß auf die Extinktionsanzeige haben können.

Die Reaktion zwischen NFZ und Alkali ist eo ipso nicht spezifisch für NFZ, sondern ist durch das besondere Resonanzsystem des Nitrofurazons in Gegenwart von Alkali gegeben. Substanzen, die ähnliche π-Elektronensysteme und einsame Elektronenpaare in Resonanz haben, können zu ähnlichen Banden Veranlassung geben. Die Coccidiostatica Furoxo-

lidon (5-Nitro-2-furfuryliden-3-amino-2-oxazolidon) sowie Nicarbazin (Verbindung von 4,4-Dinitrocarbanilid und 2-Hydroxy-4,6-dimethylpyrimidin) reagieren mit KOH ebenfalls und geben eine intensiv gelbe Farbe. Nitroanilin liefert als konjugierter Nitrokörper nach Zusammentreten mit Alkali in Alkohol eine gelbbraune Verbindung. Allein die Abwesenheit der Nitrogruppe aus diesen Systemen läßt die genannten Reaktionen ausfallen. Wurde dem NFZ diese Gruppe entzogen, ergab das 5-Furaldehyd-semicarbazon (λ max in Alkohol 295 mμ; ε = 46000) mit Alkali keine Farbreaktion mehr.

Die beiden Coccidiostatica stören die NFZ-Bestimmungen jedoch nicht, da sie in den in Futtermittel vorkommenden Konzentrationen von der Al_2O_3-Säule nicht adsorbiert und daher zusammen mit dem DMF-Vorlauf verworfen werden. In Pflanzen oder tierischen Geweben natürlich vorkommende Stoffe, die mit Alkali im ebengenannten Sinn reagieren, bzw. die NFZ-Bestimmung nach der Säulenchromatographie stören können, werden nicht gefunden.

5. Leistungsfähigkeit der Verfahren

In Wiederauffindungsversuchen sind in verschiedenen Geflügelmischfuttermitteln unter Zugrundelegung des unten im einzelnen beschriebenen Verfahrens das NFZ in einem Bereich von 2—12 mg-% mit 99,8 $\pm$ 0,43% wiedergefunden worden. Die Reichweite ist nach dieser Vorschrift zwischen 0,7 und 20 mg-% NFZ im Futter festgelegt. Die untere Erfassungsgrenze ist durch entsprechende Abwandlung der Verdünnungsreihe noch auf 0,5 mg-% hinabzudrücken, während nach oben keine Grenzen gegeben sind.

Nach Zusatz zu Organproben des Geflügels wie Brust- und Skeletmuskulatur, Leber, Intestinum und Faeces wurde das Coccidiostaticum im Bereich von 4—12 mg-% NFZ in der Trockensubstanz mit 98,6 $\pm$ 0,53% wiedergefunden. Nach der weiter unten beschriebenen Methode sind noch 14 μg NFZ je Gramm Trockensubstanz (entsprechend etwa 3,5 μg/g Frischsubstanz) einwandfrei zu bestimmen.

Arbeitsvorschriften

Nach dem Studium der Reaktionsbedingungen ergeben sich zusammengefaßt für die Nitrofurazonbestimmung folgende Verfahren:

a) Handelsmischfutter (mit einem Wassergehalt von 10 bis 13%). 10 g einer Futterprobe, gleich ob in Mehlform oder als Pellets werden in einem Erlenmeyer-Kolben mit 50 ml Dimethylformamid versetzt und unter Lichtabschluß in einem Wasserbad bei 70°C eine halbe Stunde lang geschüttelt. Die Suspension wird anschließend durch ein Faltenfilter (Schl. & Sch. No. 588) filtriert und 20 ml des Filtrats werden nach dem Abkühlen auf Zimmertemperatur auf eine Aluminiumsäule gegeben.

Hier werden Säulen von 27 mm Durchmesser benutzt, die 5—6 cm hoch mit Aluminiumoxyd nach BROCKMANN (Merck) gefüllt sind. Dieses ist zuvor 12 Std

bei 750°C geglüht und nach dem Erkalten mit 5% Wasser vermischt worden. Frühestens 4 Std hiernach kann es zur chromatographischen Trennung verwendet werden und auch dies erst dann, wenn unmittelbar zuvor das Al_2O_3 mit 10 ml reinem Dimethylformamid angefeuchtet worden ist.

Das Filtrat läuft entweder ohne jede Hilfe oder unter geringem Druck durch die Säule. 20 ml reines Dimethylformamid werden nachgegeben. An der Stelle, an der NFZ adsorbiert wird, entsteht ein roter Ring. Anschließend erfolgt die Elution mit 50 ml 60%igem Äthylalkohol. Die meist stark gelbgrün gefärbte Dimethylformamid-Phase wird als Vorlauf (48 ml) abgenommen und verworfen, das danach erscheinende, NFZ-haltige Eluat mit 60% Alkohol zu 40 ml aufgefüllt.

Nach dem Durchmischen werden je 3 ml hiervon in zwei 25 ml-Meßkolben pipettiert. Der Blindwert kann direkt mit 60%igem Alkohol bis zur Marke aufgefüllt werden, während der Meßlösung zuvor noch 1 ml 1 n Kalilauge in Alkohol-Wasser (1:1) zugesetzt worden ist. Die Auswertung erfolgt im Elko II bei Filter S 47, d = 5 cm, wobei die KOH-haltige Probe 60 sec nach der Zugabe der Lauge gemessen sein muß.

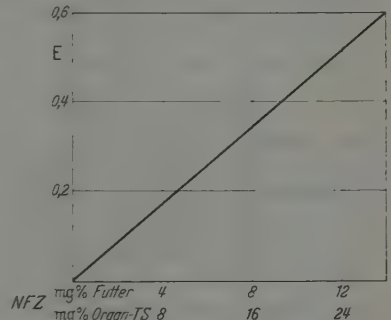


Abb. 6. Eichkurve zur Bestimmung des Nitrofurazons mit Hilfe von Alkali, berechnet für die Arbeitsvorschriften S = (NFZ + KOH in 60% Alkohol bei Filter S 47 [Elko II], d = 5 cm)

b) Tierische Gewebe und Exkremente. Wegen des hohen Wassergehaltes dieser Materialien empfiehlt es sich, die homogenisierten, tierischen Gewebe und Ausscheidungen im Vakuumtrockenschrank bei 40°C und 50 Torr oder in der Hochvakuumgefriertrocknungsanlage zu trocknen. Vom notfalls mit dem Mixgerät noch einmal zerkleinerten Organpulver werden 5 g in einen Erlenmeyer-Kolben eingewogen und mit 25 ml Dimethylformamid wie beschrieben extrahiert.

Vom Extrakt werden nur 10 ml der Chromatographie unterworfen, wobei für diese wasserfreien Materialien ein mit 10% Wasser vorbehandeltes Aluminiumoxyd benutzt werden muß. Im übrigen ist wie beschrieben zu verfahren. — Die Eichkurve in Abb. 6 ist auf beide Analysenvorschriften abgestimmt.

Diskussion

Wegen der offensichtlichen Bevorzugung des NFZ-Bestimmungverfahrens nach Ells u. Mitarb.[5] sowie Buzard u. Mitarb.[2] wurde zunächst dieses diskutiert. Es konnte gezeigt werden, daß bei Anwendung vor allem pelletierten Futters eine intensive Extraktion notwendig ist, die am besten mit Dimethylformamid (DMF) bei 70°C für 30 min im Wasserbad erfolgt. 60°C warmer Alkohol erfüllt weitgehend auch diesen Zweck, nur ist das Arbeiten hiermit wegen des nahen Siedepunktes umständlicher. Einige Futtermischungen und von den tierischen Organen die Leber rufen in einem solchen DMF-Extrakt stärkere, durch nicht weiter bekannte Stoffe hervorgerufene Färbungen hervor, die im grüngelben

Bereich liegen und z.B. bei Benutzung der Leber oder bei Mais enthaltenden Futtergemischen so hohe Blindwerte erreichen können, daß die Erfassungsgrenze des in Spuren beigemischten Nitrofurazons oberhalb 4,4 mg-% zu liegen kommt. Dies gilt für die Bestimmung des NFZ nach den oben genannten Autoren als 5-Nitro-2-furaldehyd-phenylhydrazon mit einem Adsorptionsmaximum in Toluol von 440 mμ. Weiterhin hat diese Methode auf Futtermittel angewandt den Nachteil, daß Leerfutter nach Abzug des Blindwertes Meßwerte mit einer Extinktion bis 0,08 zeigt, wodurch die untere Bestimmungsgrenze bei 2 mg-% NFZ liegt.

Um für alle denkbaren Futterkombinationen und tierischen Gewebe sowie Ausscheidungen eine einzige, leistungsfähige NFZ-Bestimmungsmethode zu haben, wurde das wegen seines Prinzips gute Verfahren von BECKMAN[1] nachgearbeitet. Es stellte sich jedoch heraus, daß die Arbeitsvorschrift eine Reihe von Mängeln aufweist, so daß die Reaktionsbedingungen im einzelnen einer Kritik unterworfen werden mußten.

Nach der Ermittlung des optimalen Extraktionsverhaltens von Nitrofurazon werden die Bedingungen der Chromatographie durch Vorbehandlung der Aluminiumoxydsäule so gestaltet, daß der Spurenstoff im Futter mit 99,8 $\pm$ 0,43% und in tierischen Organen und Faeces mit 98,6 $\pm$ 0,53% wiedergefunden werden kann. Diese Vorreinigung ist notwendig, da die Vielzahl der durch organische Lösungsmittel besonders aus Futtermittel und Leber sowie Faecesproben miterfaßten Chromogene sonst die eigentliche Reaktion überdecken. Weiterhin werden hierdurch andere Coccidiostatica abgetrennt wie Nicarbazin oder Furoxolidon, die die spätere Bestimmung von NFZ stören können. Al_2O_3 adsorbiert NFZ aus einer Dimethylformamidlösung, die danach zusammen mit dem Hauptteil der in ihr enthaltenen chromogenen Stoffe verworfen wird. Das Eluieren erfolgt mit 60%igem Äthanol. Die Reste des in dieser Phase noch befindlichen Dimethylformamids können durch eine weitere Verdünnung so klein gehalten werden, daß sie die nachfolgende Farbentwicklung nicht mehr stören.

Da die heiße Extraktion mit Dimethylformamid selbst pelletiertes Futter vollständig suspendiert, ist nach Anwendung der im einzelnen beschriebenen Verfahren keine weitere Vorbereitung zur Analyse mehr notwendig. Im Gegenteil hat sich das bis jetzt von mehreren Autoren[1,2,5] geforderte Aussieben der Proben als Ursache eines durch Entmischung zustande kommenden Fehlers erwiesen.

Entgegen der Ansicht von BECKMAN[1] ist die Art des Lösungsmittels für die Qualität und Quantität der nach Zugabe von Alkali zu einer NFZ-haltigen Lösung entstehenden Rotfärbung von großer Bedeutung. Das spektrale Verhalten der Farbentwicklung zwischen NFZ und KOH in Äthanol und Dimethylformamid ist in Abb. 3 (S. 96) wiedergegeben und

zeigt größere Abweichungen, so daß auf ein einzelnes Lösungsmittel übergegangen werden muß. Die Wahl ist auf wäßrigen Alkohol gefallen, da diese Phase als Eluat bereits gegeben ist und eine für die Bestimmung ausreichende Farbentwicklung gewährleistet. Mischungsverhältnisse zwischen beiden organischen Lösungen lassen in keinem Verhältnis eine konstante Farbentwicklung zu und haben selbst innerhalb kleiner Proportionen deutliche Extinktionsabhängigkeiten gezeigt. Das von Beckman[1] angegebene Extinktionsmaximum von 490 mμ ist aus einer Mischung dieser zwei Lösungsmittel zu erklären, die sich aber nach der Chromatographie im Eluat nur schwer reproduzieren läßt.

Die Bedingungen der Gleichgewichtsreaktion zwischen NFZ und Alkali wird studiert. Die Farbbildung ist an die in Konjugation stehende Nitrogruppe geknüpft, so daß 5-Furaldehydsemicarbazon diese Reaktion mit KOH schon nicht mehr gibt. Es werden keine natürlichen Stoffe in Mischfuttermitteln bzw. in den Organen des Huhnes gefunden, die nach der Säulenchromatographie mit Alkali dieselbe oder eine ähnliche Reaktion wie NFZ abgeben.

Nach der Auftrennung des Extraktes mit Hilfe der Al_2O_3-Säule kann zur Bestimmung des Nitrofurazons ebenso die Phenylhydrazinreaktion nach Ells u. Mitarb.[5] durchgeführt werden, deren Leistungsfähigkeit durch den Fortfall höherer Blindwerte und Leerwertextinktionen verbessert wird. Sie erreicht dann die für das KOH-Verfahren erzielte untere Erfassungsgrenze von 0,7 mg-% NFZ in Futtermitteln bzw. 3,5 μg/g Frischsubstanz aus Organproben allerdings mit dem Nachteil, bedeutend langwieriger und wesentlich teurer zu sein.

Zusammenfassung

Es wurden die Reaktionsbedingungen zweier Verfahren zur Bestimmung von Nitrofurazon in Mischfuttermitteln und tierischen Organen sowie Ausscheidungen studiert, die zu einer einzigen, sicheren, in mehreren Punkten verbesserten und verhältnismäßig schnell durchzuführenden Methode führen. Sie ist in gleichen Maßen für Futtermittel und tierische Organe sowie Ausscheidungen anwendbar.

Der technischen Assistentin, Fräulein Maria Kroczek, danken wir an dieser Stelle für ihre besondere Mühewaltung und Unterstützung bei der Durchführung der Analysen. Herrn Professor Dr. Walter Krauss gilt unser Dank für die Beratung und Anleitung zu einigen Spektralmessungen sowie für die Zurverfügungstellung des Furaldehydsemicarbazons.

Literatur

[1] Beckman, H. F.: J. Agric. Food Chem. **6**, 130 (1958). — [2] Buzard, J. A., V. R. Ells u. M. F. Paul: J. Assoc. off. agric. Chemists **39**, 512 (1956); vgl. diese Z. **155**, 151 (1957). — [3] Buzard, J. A., D. M. Vrablic u. M. F. Paul: Antibiotics a. Chemotherapy **6**, 702 (1956). — [4] Dixon, J. E.: J. Sci. Food Agric. **6**, 556 (1955). — [5] Ells, V. R., E. S. McKay u. H. E. Paul: J. Assoc. off. agric. Chemists **36**, 417

(1953); vgl. diese Z. **141**, 300 (1954). — [6] Middeldorf, R.: persönl. Mitteilung. — [7] Nagasawa, K., u. S. Ohkuma: J. pharmac. Soc. Japan, **74**, 410 (1954); vgl. diese Z. **145**, 453 (1955). — [8] Spingler, H.: persönl. Mitteilung. — [9] Stone, L. R.: in Hess and Clark, Inc., Ashland, Ohio, unveröffentl. Methoden (siehe auch bei Beckman[1]). — [10] van Zijl, H. J. M., u. N. Goossens: Chem. Weekbl. **52**, 624 (1956); vgl. diese Z. **157**, 61 (1957).

Prof. Dr. Dr. Johs. Brüggemann und Priv. Doz. Dr. K. Bronsch, München, Veterinärstraße 13

Alagappa Chettiar College of Technology, University of Madras, India

Coulometric Estimation of Ferricyanides

By

K. S. V. Santhanam and A. P. Madhavan Nair

With 1 Figure in the Text

(Received April 16, 1959)

Controlled potential coulometry has been developed successfully for the estimation of ions that undergo electrode reaction with 100% current efficiency at an accurately controlled potential. The order of accuracy on the macro scale is 0.1 mg in the estimation of Cu, Pb, Cd, Bi[3,5,6,9] using mercury cathode, and of chloride, bromide and iodide on silver anode[7]. The method was extended to the estimation of radicals such as thiocyanate in aqueous and nonaqueous solvents and of halides in nonaqueous solvents[10] for the estimation of Cr and Mo separately and in mixtures using mercury cathode and Ag-AgCl anode[4]. The present work was undertaken to investigate the possibility of using these techniques for the estimation of ferricyanide ion for which the usual volumetric and gravimetric methods do not claim high acuracy. Incidentally the extent to which other ions like chloride would interfere with the accuracy of the estimation was also investigated.

Experimental

Apparatus

The standard type of apparatus recommended by Lingane[6–8] was found satisfactory for this investigation. Manual control of potential was found to be adequate. The D. C. source was a set of large capacity lead storage batteries and the constant potential was maintained by adjustment of the sensitive potential divider. A milliammeter 0—200 mA and hydrogen-oxygen coulometer accurately calibrated and having an efficiency of 99.9% were connected in series with the cell. The electrolyte in the coulometer was 0.5 M potassium sulphate. The potential of the working electrode was measured in a potentiometric circuit against a saturated calomel electrode using an accurate Fisher potentiometer (Type S).

Cell. All estimations described in this paper involve the reversible formation of an insoluble silver salt at the anode. The anode was a silver electrode obtained by

electro-deposition of silver on a cylindrical platinum gauze electrode, the deposition being done from a cyanide bath[1] at 8 mA for eight hours as recommended by CARMODY[2]. An inner platinum gauze electrode served as cathode. A S. C. E. was used as reference electrode. The circuit diagram for the estimation of ferricyanide is given in Fig. 1.

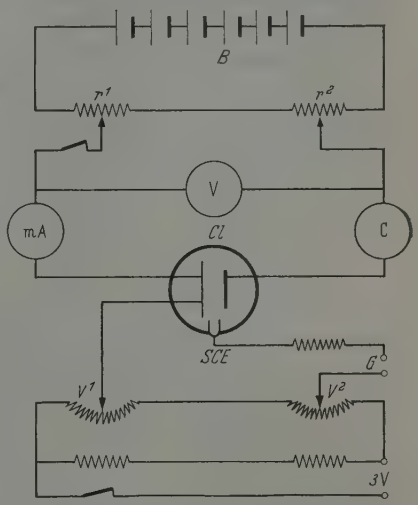


Fig. 1. Circuit diagram of the experimental set-up. *B* Battery; *C* Coulometer; *Cl* Cell; *G* Galvanometer; *mA* Milliammeter 0—200 mA; r^1 Rheostat 6 ohms; r^2 Rheostat 10 ohms; *SCE* Saturated Calomel Electrode; *V* Voltmeter 0—15 V; V^1 0—1.6 V; V^2 0—1.6 V; *3 V* Potentiometer battery of 3 Volts

Procedure

Potassium ferricyanide of standard analytical grade was prepared by repeated crystallization of chemically pure B. D. H. sample, and drying to constant weight at 100°C. The estimation was done both with and without supporting electrolyte, the supporting electrolyte used being sodium acetate and acetic acid buffer, obtained by mixing 50 ml of 0.1 M of acid and 150 ml of salt so that the p_H is about 5. From the buffer solution or water, as the case may be, dissolved oxygen is expelled by passing hydrogen for about fifteen minutes. Preliminary electrolysis is carried out to remove any reducible impurities present in the electrolyte. Efficient stirring is maintained by a magnetic stirrer. The weighed amount of potassium ferricyanide is then dissolved and electrolysis started at the proper potential. The magnitude of the potential is arrived at after a series of trial and the optimum potential found to be + 0.220 V vs. saturated calomel electrode. The electrolysis is continued until the current reduces itself to less than 1 mA. The hydrogen-oxygen mixture collected in the coulometer is measured and the weight of ferricyanide calculated.

As it was felt that the comparative accuracy of the method should be assessed with other methods of estimation, volumetric[11] and gravimetric[12] such as 1. iodometric method of estimation of ferricyanide and 2. precipitation of ferricyanide with benzidine dihydrochloride and igniting and weighing the precipitate as Fe_2O_3. Experiments were also carried out with a view to ascertain the extent to which the method is accurate in the presence of chloride ion, the amount of chloride added being in the range 0.3—5% by weight of ferricyanide taken.

Results and Discussion

The results given in Tables 1 and 2 illustrate the high accuracy obtainable by the coulometric method of estimation of ferricyanide. Further it is evident that under the conditions of the experiment the use of

the supporting electrolyte is not necessary from the point of accuracy and may be dispensed with. It must be mentioned, however, that when the supporting electrolyte is present the duration of the electrolysis is shortened to about half the normal value.

Table 1. *Coulometric Determination of Potassium Ferricyanide in Presence of Sodium Acetate-Acetic Acid Supporting Electrolyte*
Potential of working electrode + 0.220 V vs. S.C.E.

Serial no.	Volume of H_2 and O_2 collected ml	Weight of $K_3Fe(CN)_6$ in milligramms		
		Found by experiment	Actually taken	Error
1.	6.65	43.13	43.04	+ 0.09
2.	7.90	49.30	49.89	— 0.59
3.	3.27	21.23	21.52	— 0.29
4.	5.06	32.85	32.28	+ 0.57

Table 2. *Coulometric Determination of Potassium Ferricyanide without Supporting Electrolyte*
Potential of working electrode + 0.220 V vs. S.C.E.

Serial no.	Volume of H_2 and O_2 collected ml	Weight of $K_3Fe(CN)_6$ in milligramms		
		Found by experiment	Actually taken	Error
1.	5.25	34.06	33.91	+ 0.15
2.	4.87	31.62	31.23	+ 0.39
3.	6.60	43.00	43.04	— 0.04
4.	7.60	49.30	49.89	— 0.59

All the results obtained were at voltage of + 0.220 V vs. saturated calomel electrode. Departure from this optimum value in either direction considerably lessens the accuracy. The high order of accuracy of the coulometric method as compared to standard volumetric or gravimetric methods can be judged from the results presented in Table 3. These

Table 3. *Comparison of Coulometric Estimation with Other Methods of Estimation of Potassium Ferricyanide*

Weight taken mg	Weight of $K_3Fe(CN)_6$ in milligramms					
	Coulometric	Error	Gravimetric	Error	Volumetric	Error
35.50	35.27	0.23			32.90	— 2.60
35.42	34.98	0.44			32.90	— 2.52
33.26	32.94	0.32	30.70	— 2.56		
40.02	39.93	0.09	36.53	— 3.49		

results illustrate that neither the gravimetric nor volumetric methods yield reliable results, while the coulometric technique is thoroughly satisfactory from the point of view of accuracy.

As part of this study the effect of interfering radicals like chloride was also investigated. It is found that even a small percentage of chloride added to a ferricyanide solution in the absence of a supporting electrolyte produced substantial error as is shown in Table 4. But in the presence of sodium acetate-acetic acid buffer used as supporting electrolyte

Table 4. *Estimation of Ferricyanide in Presence of Chloride without Supporting Electrolyte (in Water)*

Weight of ferricyanide taken mg	Weight of chloride mg	Weight of ferricyanide by coulometric method mg	Error mg
20.20	0.54	25.02	+ 4.82
20.20	0.27	22.45	+ 2.25
20.20	0.06	21.13	+ 0.93

Table 5. *Estimation of Ferricyanide in Presence of Chloride with Supporting Electrolyte*

Weight of ferricyanide taken in mg	Weight of chloride mg	Weight of ferricyanide by coulometric method mg	Error mg
27.71	1.08	28.76	+ 1.05
27.71	0.54	28.52	+ 0.81
27.71	0.27	28.33	+ 0.62

this error was considerably reduced though the accuracy was still of a low order (Table 5). The method therefore cannot be recommended for the estimation of ferricyanide when ions like chloride are present in the solution.

Summary

Controlled potential coulometry has been shown to be an accurate method for estimation of ferricyanide. This method is decidedly superior to recommended volumetric and gravimetric methods. The conditions for the coulometric estimation have been worked out and the extent to which other ions like chloride interfere has been studied.

References

[1] Brown, A. S.: J. Amer. chem. Soc. **56**, 646 (1934). — [2] Carmody, W. R.: J. Amer. chem. Soc. **54**, 3647 (1932). — [3] Gardiner, K. W., u. L. B. Rogers: Analyt. Chemistry **25**, 1393 (1953); cf. Z. analyt. Chem. **143**, 437 (1954). — [4] Ibrahim, S. H., u. A. P. M. Nair: J. Madras Univ. B **26**, 521 (1956). — [5] Lingane, J. J.: Electroanalytical Chemistry, p. 359. Intersci. Publ. New York (1953). — [6] Lingane, J. J.: J. Amer. chem. Soc. **67**, 1916 (1945). — [7] Lingane, J. J.: Anal. chim. Acta (Amsterdam) **2**, 593 (1948). — [8] Lingane, J. J., u. L. A. Small: Analyt. Chemistry **21**, 1119 (1949); cf. Z. analyt. Chem. **132**, 134 (1951). — [9] Meites, L.: Analyt. Chemistry **27**, 1116 (1955); cf. Z. analyt. Chem. **150**, 217 (1956). — [10] Nair, A. P.M., u. S. H. Ibrahim: J. Sci. Ind. Res. **15**, 703 (1956). — [11] Vogel, A. I.: Quantitative Inorganic Analysis, p. 435. Longmans Green & Co., London, (1944). — [12] Williams, H. E.: Cyanogen Compounds, p. 383. Edward Arnold & Co. (1948).

Prof. A. P. Madhavan Nair, A. C. College of Technology, Madras-25 (India)

Department of Chemistry, Panjab University, Hoshiarpur, India

Perbenzoic Acid as Volumetric Reagent

Part I

Determination of Inorganic Reducing Agents

By

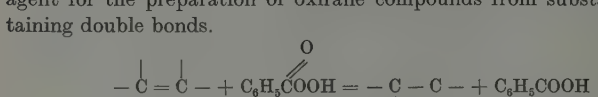
BALWANT SINGH, S. S. SAHOTA and ATTAR SINGH

With 1 Figure in the Text

(Received April 20, 1959)

Organic peracids have been used as reagents for oxidation of organic compounds. It has long been known that organic peracids are much stronger oxidants than hydrogen peroxide. CRIEGEE[1] suggested that the effectiveness of the peracids as oxidants is the result of strong polarization due to their dissymmetry about the O—O bond so that the peracid will dissociate more readily than symmetrical hydrogen peroxide under the influence of a reductant.

PRILESCHAJEW[4] showed that perbenzoic acid is an efficient oxidising agent for the preparation of oxirane compounds from substances containing double bonds.



SWERN[7] has given an electronic interpretation of this reaction. According to him the peroxide oxygen in peracids is electrophilic, and is readily released in presence of a nucleophilic group, such as the double bond.

LEWIN[3] commented on the ease with which sulphides may be oxidised to sulphoxides by perbenzoic acid at ordinary temperatures and observed that perbenzoic acid effected oxidation where hydrogen peroxide and other oxidants failed. According to JOHNSON and VAN CAMPEN[2] tri-n-butylborine is quantitatively oxidised by perbenzoic acid, yielding n-butyl alcohol and boric acid. STAHMANN and BERGMANN[6] have oxidised methyl-bis-(β-chloroethyl)-amine to its corresponding N-oxide by perbenzoic acid. SMALL, BAILEY and CAVALLITO[5] have used perbenzoic acid for the preparation of alkyl thiosulphinates by the oxidation of aliphatic disulphides.

Quantitative oxidation of inorganic compounds by perbenzoic acid has not been studied so far. In the present study perbenzoic acid solution

in chloroform has been used as an oxidant for the volumetric determination of potassium ferrocyanide, arsenious oxide, tartar emetic, sodium sulphite, stannous chloride, hydrazine sulphate and sodium thiosulphate at p_H 4.0 to 4.5 in sodium acetate and acetic acid buffer solutions. In these titrations one drop of 0.04 N iodine solution was used as catalyst and preoxidiser. The reductants listed above are oxidised by perbenzoic acid according to the following equations:

$$2[Fe(CN)_6]^{4-} + C_6H_5COOOH + 2H^+ = 2[Fe(CN)_6]^{3-} + C_6H_5COOH + H_2O$$
$$As_2O_3 + 2\,C_6H_5COOOH = As_2O_5 + 2\,C_6H_5COOH$$
$$Sb^{3+} + C_6H_5COOOH + 2H^+ = Sb^{5+} + C_6H_5COOH + H_2O$$
$$SO_3^{2-} + C_6H_5COOOH = SO_4^{2-} + C_6H_5COOH$$
$$Sn^{2+} + C_6H_5COOOH + 2H^+ = Sn^{4+} + C_6H_5COOH + H_2O$$
$$N_2H_4 + 2\,C_6H_5COOOH = N_2 + 2H_2O + 2\,C_6H_5COOH$$
$$2S_2O_3^{2-} + C_6H_5COOOH + 2H^+ = S_4O_6^{2-} + C_6H_5COOH + H_2O$$

Experimental

Preparation and Standardisation of Perbenzoic Acid

Preparation. Benzoyl chloride was oxidised by hydrogen peroxide to benzoyl peroxide which in chloroform solution on treatment with sodium methoxide at the temperature of freezing mixture (−5°C) was converted to sodium perbenzoate. Perbenzoic acid was liberated from an aqueous solution of sodium perbenzoate by the addition of ice cold N sulphuric acid [3].

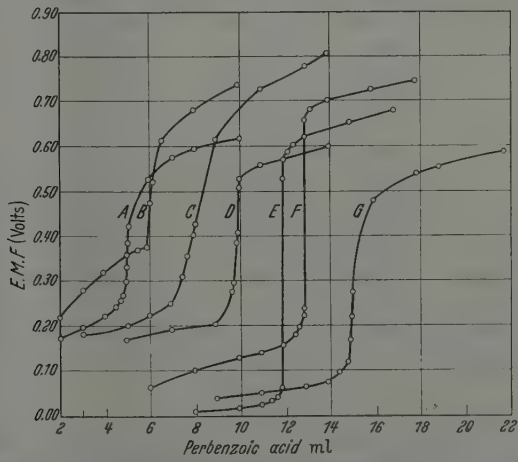


Fig. 1. Titration curves. *A* Potassium ferrocyanide; *B* Arsenious oxide; *C* Tartar emetic; *D* Sodium sulphite; *E* Stannous chloride; *F* Hydrazine sulphate; *G* Sodium thiosulphate

Standardisation. Perbenzoic acid solution in chloroform was standardised by an iodometric method.

A known amount of each substance was taken in a conical flask and mixed with 40 to 50 ml of water, 5 to 20 g of sodium acetate, 10 to 15 ml of acetic acid, 5 ml of

chloroform and one drop of 0.04 N iodine solution. The mixture was titrated volumetrically and potentiometrically with 0.05 M perbenzoic acid chloroform solution.

In visual titrations each mixture was titrated with the 0.05 M perbenzoic acid solution. The conical flask was stoppered and vigorously shaken during the titration. At the end point the chloroform layer became faintly violet due to the iodine.

In the potentiometric method, the mixture was kept stirred by a mechanical stirrer during the titrations. A bright platinum foil immersed in the solution to be titrated was used as an oxidation-reduction electrode and this was coupled with a saturated calomel electrode. During the titration the progress of the reaction was studied potentiometrically. At the equivalence point a sharp jump in potential was observed in each titration. A series of potentiometric titrations were performed with different amounts of each substance.

The potentiometric titrations, one for each substance, are represented by the curves A to G in Fig. 1. In these titrations it is evident that with addition of the titrant E. M. F. rises steadily till equivalence point. At the equivalence point there is a sharp jump in potential followed by a steady rise.

Table. *Titration of the Reducing Agents with 0.05 M Perbenzoic Acid Solution*

Reducing agent titrated	Weight of the reducing agent	
	taken g	found g
$K_4Fe(CN)_6 \cdot 3H_2O$	0.2112	0.2112
	0.6336	0.6332
As_2O_3	0.0247	0.0247
	0.0742	0.0745
$K(SbO)C_4H_4O_6 \cdot 0.5H_2O$	0.0835	0.0835
	0.2004	0.2004
Na_2SO_3	0.0630	0.0630
	0.1513	0.1513
$SnCl_2 \cdot 2H_2O$	0.0564	0.0564
	0.1354	0.1352
$NH_2 \cdot NH_2 \cdot H_2SO_4$	0.0163	0.0163
	0.0488	0.0487
$Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$	0.1241	0.1241
	0.3723	0.3723

From the amount of perbenzoic acid used corresponding to the equivalence point in the visual and the potentiometric titrations, the amount of each reductant is calculated. Some typical results are given in the Table.

All chemicals used in this investigation are of guaranteed purity.

The results recorded in the Table show that the inorganic reductants can be determined by titration with perbenzoic acid.

Summary

Perbenzoic acid (0.05 M) chloroform solution is used as volumetric reagent for the determination of potassium ferrocyanide, arsenious oxide, tartar emetic, sodium sulphite, stannous chloride, hydrazine sulphate and sodium thiosulphate at p_H 4.0 to 4.5 in sodium acetate and acetic acid buffer solutions, using iodine as catalyst and preoxidiser. Appearance of faint violet colour in chloroform layer indicates the end point in visual titrations. In potentiometric titrations bright platinum foil is

used as an oxidation-reduction electrode and it is coupled with saturated calomel electrode. At the equivalence point there is a sharp jump in potential in each titration.

References

[1] CRIEGEE, R.: Liebigs Ann. Chem. **560**, 127 (1948); cf. Z. analyt. Chem. **134**, 7 (1951/52). — [2] JOHNSON, J. R., and M. G. VAN CAMPEN: J. Amer. chem. Soc. **60**, 121 (1938). — [3] LEWIN, L.: J. prakt. Chem. **118**, 282 (1928); **119**, 211 (1928); **127**, 77 (1930); **128**, 171 (1930). — [4] PRILESCHAJEW, N.: Ber. dtsch. chem. Ges. **42**, 4811 (1909). — J. Russ. Phys. Chem. Ges. **42**, 1387 (1910); **43**, 609 (1911); **44**, 613 (1912). — [5] SMALL, L. D., J. H. BAILEY and C. J. CAVALLITO: J. Amer. chem. Soc. **69**, 1710 (1947). — [6] STAHMANN, M. A., and M. BERGMANN: J. org. Chemistry **11**, 586 (1946). — [7] SWERN, D.: J. Amer. chem. Soc. **69**, 1692 (1947). — [8] VOGEL, A. I.: Text Book of Practical Organic Chemistry, Third Edition, pp. 807, 808 and 809 (1956), Longmans, Green & Co., London.

Dr. BALWANT SINGH, Chemistry Department, Panjab University, Hoshiarpur (India)

The National Research Centre, Dokki, Egypt

Back Titration with Mercuric Nitrate in Alkaline Medium*

Estimation of Small Amounts of Bismuth and Analysis of its Binary Mixtures with Some Other Metals

By

H. KHALIFA and A. SOLIMAN

With 1 Figure in the Text

(Received March 17, 1959)

The successful application of mercuric nitrate as a back-titrant for free disodium ethylene diamine tetracetate[8] (EDTA) in presence of a given metal versenate has created renewed interest in methods for the potentiometric determination of small amounts of metals which form with EDTA chelate compounds of suitable stability in buffered media lying on the alkaline side of p_H 8 up to p_H 11. The method has been applied for quantitative estimation of the alkaline earths, cadmium, zinc, copper, lead, nickel, aluminium, manganese and thorium[5,6,8], as well as for analysis of binary mixtures of barium, strontium or magnesium with some of the above mentioned metals[3,4]. The aim of the present work is to test the feasibility of applying the same procedure to the estimation of bismuth in the range of fractions of a milligram to milligram amounts, and to find out whether the method can be extended for analysis of binary mixtures of this metal together with one of the members of the triad

* See also Z. analyt. Chem. **161**, 401 (1958); **163**, 81 (1958).

magnesium barium and strontium or with one of the cations which do not interfere with its volumetric determination by the method using potassium iodide as indicator[10,11]. Although the volumetric method using pyrocatechol violet as indicator for determining bismuth is quite satisfactory yet the analysis of a mixture of this metal with other cations requires, in most cases, a precipitation of bismuth as the hydroxide[12] and the separation of the precipitate which may be somewhat time consuming or subject to errors. The present method allows for analysis of a considerable number of binary mixtures of bismuth together with calcium, strontium, copper, zinc, cadmium, lanthanum, lead, nickel or manganese. The principle underlying such an analysis depends upon carrying out two titrations, the one volumetric using potassium iodide as indicator and giving the amount of bismuth, and the other potentiometric giving the total amount of bismuth + the other constituent of the binary mixture. Furthermore the method described herein allows for the quantitative estimation of 100 μg up to 25 mg of bismuth with fair accuracy. Metals which chelate with EDTA are considered to be elements of interference with the present method, and trials to use masking agents as triethanole amine or ammonium fluoride[14] for masking aluminium, calcium and magnesium were not successful. This result may be connected with the low stability of bismuth versenate and the tendency of an exchange reaction of the type

$$\mathrm{Bi\,y^- + Hg(NO_3)_2 + NO_3^- = Hgy^{2-} + Bi(NO_3)_3}$$

to take place.

Among the methods cited in the literature for the determination of bismuth may be mentioned the volumetric method using standard bismuth nitrate as a back titrant of excess EDTA than required to chelate with a known amount of bismuth, which is far superior to the back titration of this metal with alizarin S and thorium[13].

Experimental

All the materials used in this investigation were of the requisite purity. These involved nitrates of mercury(II), ammonium, barium, calcium, strontium, magnesium, nickel, zinc, cadmium, lead, copper and lanthanum, bismuth metal, sulphate of manganese(II), potassium aluminium sulphate, ammonium hydroxide, disodium salt of ethylene diamine tetracetic acid dihydrate, murexide, eriochrome black T, pyrocatechol violet, potassium iodide and fast grey indicators.

Solutions

The mercuric nitrate solution was prepared and standardised as previously mentioned. The molarities used ranged from 0.01 to 0.05 keeping the solutions in all cases about 0.05 molar in respect to nitric acid.

The bismuth solution was conveniently prepared by dissolving 2.6118 of the pure metal by aid of 15 ml conc. nitric acid and gentle heating on a hot plate. The clear solution was transferred to a 500 ml volumetric flask and diluted with pure

water up to the mark. The resulting solution was standardised using the pyrocatechol and the fast grey[2] methods and both determinations gave about the same molarity of 0.025 (1 ml $\simeq$ 5.224 mg Bi^{3+} found as compared with 5.225 mg Bi^{3+} taken).

The 0.01 or 0.02 molar EDTA solutions were prepared by dissolving the calculated amounts in the appropriate volumes of twice distilled water. The solutions were standardised against standard lead nitrate solution at p_H 10 using tartaric acid or tartrate buffer.

The lead and the manganese solutions were prepared and standardised as before mentioned[6].

The solutions of calcium, strontium, magnesium, nickel, cadmium, zinc, copper and manganese were prepared by dissolving the calculated amounts of their nitrates in the requisite volumes of pure water. The molarities of the resulting solutions ranged from 0.02 to 0.1 molar. They were standardised following the recommended procedures by SCHWARZENBACH[12].

The aluminium solution was prepared and standardised as previously mentioned[6]. *The lanthanum solution* was prepared from a pure nitrate $La(NO_3)_3 \cdot 3H_2O$ and standardised either volumetrically using xylenol orange indicator or potentiometrically using mercuric nitrate as back titrant[7].

The buffer solutions. These were prepared and standardised as described before. They involved buffer solutions of p_H values ranging from 8 up to 11. Their p_H values were always checked after preparation by aid of a p_H meter type Radiometer Copenhagen with glass and calomel electrodes. The titration device and the potentiometer consisted of a Titriscop type E 166 Metrohm AG Herisau, Schweiz, with a magnetic stirrer and a glass vessel with ground joints for the silver amalgam electrode, the calomel electrode and the tip of a 5 ml microburette. The electrode connections were fitted to the potentiometer and the potentials recorded by aid of a pointer moving along a scale.

Procedures

The procedure applied for estimating bismuth alone was exactly like that described before[5]. The excess EDTA than required to chelate with different volumes of bismuth solutions was determined potentiometrically at p_H-values of 8.5, 9.0—9.5 and 10 and the amount of bismuth was calculated by aid of the molarities of EDTA and mercurie nitrate solutions.

The procedure applied for analysis of binary mixtures of bismuth with one of the triad Mg, Sr or Ba involved one titration at p_H 8.5 by aid of which bismuth alone can be determined and another at p_H 10.2—10.75 by aid of which the total amount of bismuth and the other constituent can be calculated.

The procedure followed for analysis of binary mixtures of bismuth with one of the other mentioned cations involved two titrations. A volumetric titration carried out by adjusting the p_H of the solution mixture to 2.5, adding 3 drops of 0.5% KI solution, titrating against 0.02 M EDTA solution, addition of 7—8 drops of KI solution just before the end point and proceeding to the end point of bismuth alone. The second titration was carried out potentiometrically using mercuric nitrate as the back titrant at p_H-values of between 8.5 and 9.5. By aid of the latter titration the total amount of bismuth + the other constituent is calculated.

Results

The data in Table 1 some of which are represented graphically in Fig. 1 (curves a, b and c) were obtained by titrating mixtures of 0.020 M EDTA and 0.025—0.0025 M Bi^{3+} solutions with 0.0518 or 0.0312 M mercuric nitrate solutions at p_H-values of 8.45, 9.25 and 10.

These data indicate that by aid of the above described procedure it is possible to determine with reasonable accuracy, amounts of bismuth of the order of 0.25 to 25 mg.

Table 1

p_H 8.45					
mg Bi^{3+} taken	26.125	10.45	5.225	0.522	0.261
mg Bi^{3+} found	26.208	10.49	5.199	0.527	0.259
% error	0.32	0.38	0.50	0.95	0.77
mv per 0.1 ml	86	80	88	88	78
p_H 9.25					
mg Bi^{3+} taken	26.125	10.45	5.225	0.522	0.261
mg Bi^{3+} found	26.103	10.41	5.189	0.526	0.263
% error	0.084	0.38	0.69	0.76	0.87
mv per 0.1 ml	62	84	96	74	84
p_H 10					
mg Bi^{3+} taken	5.225	2.612	2.090	1.045	0.5275
mg Bi^{3+} found	5.225	2.606	2.090	1.040	0.5253
% error	0.00	0.23	0.00	0.48	0.42
mv per 0.1 ml	86	70	64	64	70

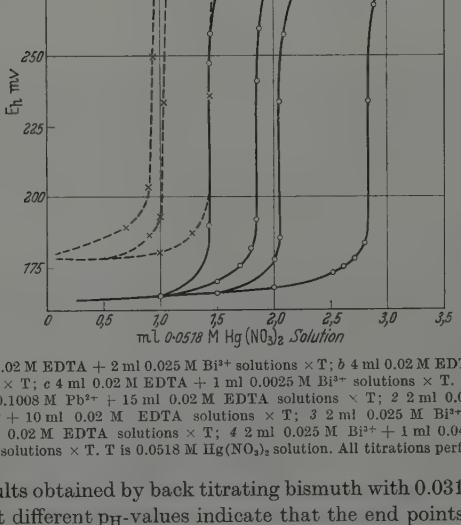


Fig. 1. *a* 5 ml 0.02 M EDTA + 2 ml 0.025 M Bi^{3+} solutions × T; *b* 4 ml 0.02 M EDTA + 1 ml 0.025 M Bi^{3+} solutions × T; *c* 4 ml 0.02 M EDTA + 1 ml 0.0025 M Bi^{3+} solutions × T. — *1* 1 ml 0.025 M Bi^{3+} + 1 ml 0.1008 M Pb^{2+} + 15 ml 0.02 M EDTA solutions × T; *2* 2 ml 0.025 M Bi^{3+} + 1 ml 0.054 M Cd^{2+} + 10 ml 0.02 M EDTA solutions × T; *3* 2 ml 0.025 M Bi^{3+} + 2 ml 0.1023 M Mn^{2+} + 20 ml 0.02 M EDTA solutions × T; *4* 2 ml 0.025 M Bi^{3+} + 1 ml 0.044 M La^{3+} + 10 ml 0.02 M EDTA solutions × T. T is 0.0518 M $Hg(NO_3)_2$ solution. All titrations performed at $p_H \sim 8.5$

The results obtained by back titrating bismuth with 0.0312 M $Hg(NO_3)_2$ solution at different p_H-values indicate that the end points are attended with reasonable jumps and high accuracy inspite of the small amounts

of bismuth used. Furthermore, the end points can be detected easily within 0.02 ml titrant with corresponding jumps amounting in the average to 30 mv.

Results of estimation of ~ 0.5 to ~ 2.0 mg Bi^{3+} using ~ 0.01 M $Hg(NO_3)_2$ and 0.010 M EDTA solutions indicate that the method is quite suitable for this purpose. For the sake of comparison the theoretical and detected end points are listed in Table 2.

Table 2

Theoretical E. P.	Detected E. P.	% Deviation	mv per 0.1 ml	Theoretical E. P.	Detected E. P.	% Deviation	mv per 0,1 ml
p_H 8.45				p_H 9.05			
3.489	3.490	0.028	58	3.465	3.460	0.147	56
3.728	3.730	0.054	54	3.710	3.700	0.270	53
3.863	3.865	0.052	55	3.836	3.840	0.105	54

In order to test the applicability of the method for determining amounts of bismuth in the order of 300 down to 100 μg titrations were performed at p_H 8.5 using the same solutions. The results indicate that the method is suitable for determining such low amounts with reasonable accuracy. Although the jumps in the region of the end points amounted in the average to ~ 45 mv per 0.1 ml; yet they were sharp enough to permit their detections.

By carrying out the same experiments at p_H 10 the conclusion was drawn that with such dilute solutions it is not recommended to use such a high p_H. Satisfactory results were also obtained by using 0.005 M mercuric nitrate, 0.010 M EDTA and 0.0025 M Bi^{3+} solutions. The jumps in the region of the end points amounted to an average of 30 mv per 0.1 ml of the titrant.

Use of Masking Agents for Analysis of Binary Mixtures of Bi^{3+} with Al, Ca or Mg

Trials to mask Al, Ca, Mg with triethanole amine or ammonium fluoride solutions were in most cases unsuccessful. Only it was possible to determine the total amounts of bismuth + any of the three cations by back titrating excess EDTA solutions with a standard mercuric nitrate solution. This difficulty with Ca and Al was overcome by titrating Bi^{3+} in presence of these cations volumetrically using 0.5% KI solution as indicator and EDTA as the titrant. The results will be mentioned later (Table 3).

Analysis of Binary Mixtures of Bismuth with Mg, Sr or Ba Using Selective p_H

As was shown before[3,6], a metal versenate which comparatively dissociates appreciably in the alkaline media used in this method such as Ba, Mg or Sr versenate, can be only useful for determining such a metal

by back titration at a high p_H as 10.5 to 11. At a lower p_H as 8.5 the Bi^{3+} cation alone should be determined in the presence of one of the above triad. By applying this principle we were encountered by the difficulty of obtaining misleading results. Very few cases were promising but they could not be easily reproduced. These results are explained by the fact

Table 3

Bi^{3+} taken mg	Metal taken mg	Volumetric Bi^{3+} found mg	Potentiometric Bi^{3+} + metal mg	Metal found mg
5.225	4.008 Ca	5.224	9.233	4.009 Ca
5.225	10.020 Ca	5.224	15.236	10.012 Ca
10.450	10.020 Ca	10.448	20.418	9.970 Ca
5.225	10.00 Cu	5.224	15.194	9.970 Cu
5.225	2.50 Cu	5.224	7.707	2.483 Cu
5.225	5.00 Cu	5.224	10.216	4.992 Cu
5.225	20.886 Pb	5.224	26.173	20.949 Pb
5.225	41.772 Pb	5.224	47.012	41.788 Pb
10.450	41.772 Pb	10.448	52.356	41.876 Pb
10.450	6.070 Cd	10.448	16.524	6.076 Cd
5.225	12.140 Cd	5.224	17.382	12.158 Cd
10.450	12.140 Cd	10.448	22.537	12.089 Cd
5.225	13.154 Zn	5.224	18.480	13.256 Zn
10.450	13.154 Zn	10.448	23.636	13.188 Zn
10.450	6.577 Zn	10.448	17.006	6.558 Zn
10.450	11.796 Ni	10.448	22.326	11.878 Ni
10.450	5.898 Ni	10.448	16.346	5.899 Ni
5.225	11.796 Ni	5.224	17.096	11.872 Ni
10.450	11.130 Mn	10.448	16.354	11.130 Mn
5.225	5.565 Mn	5.224	10.753	5.529 Mn
10.450	5.565 Mn	10.448	16.067	5.619 Mn
2.612	2.670 Al	2.612	5.290	2.678 Al
5.225	2.670 Al	5.224	7.909	2.685 Al
5.225	5.340 Al	5.224	10.539	5.315 Al
10.450	6.112 La	10.448	16.536	6.088 La
5.225	12.225 La	5.224	17.454	12.225 La
10.450	12.225 La	10.448	22.633	12.185 La

that the low stability of bismuth versenate and also of magnesium, barium and strontium versenates, renders possible the occurrence of an exchange reaction between mercuric nitrate and such metal versenates even at the higher p_H-values used. This conclusion is confirmed by the accurate estimation of pairs of bismuth with other cations which form comparatively stable versenates.

Analysis of Binary Mixtures of Bismuth with one of the Cations Ca, Zn, Cu, Cd, Ni, Mn^{II}, Pb^{II}, Al and La

Advantage is taken of the volumetric estimation of bismuth in presence of a considerable number of cations, to analyse pairs of bismuth

and one of these cations by finding the total EDTA solution consumed by a given pair using mercuric nitrate as the back titrant for excess EDTA solutions. In Table 3 are listed the results obtained by applying such a procedure and some representative curves are plotted (Fig. 1, Curves 1, 2, 3, 4) showing the titration of some the above mentioned pairs.

The data of Table 3 and the representative curves in Fig. 1 indicate that the results obtained by analysis of the mentioned pairs of metals are in most cases highly accurate. Such analysis may be useful in applying the method described herein, as such, or after slight modification for analysis of some bismuth ores.

Summary

Small amounts of bismuth in the order of 100 μg up to $\sim$ 25 mg were potentiometrically determined by back titration with mercuric nitrate in alkaline media. The method gives highly accurate results and is further successfully applied for analysis of pairs of bismuth together with one of the cations of calcium, copper, cadmium, zinc, manganese, nickel, lead, aluminium and lanthanum.

References

[1] Flaschka, H., and F. Sadek: Z. analyt. Chem. **149**, 345 (1956). — [2] Khalifa, H.: Anal. chim. Acta (Amsterdam) **17**, 194 (1957); cf. Z. analyt. Chem. **161**, 370 (1958). — [3] Khalifa, H.: Anal. chim. Acta (Amsterdam) **18**, 310 (1958); cf. Z. analyt. Chem. **165**, 138 (1959). — [4] Khalifa, H.: Z. analyt. Chem. **159**, 410 (1958). — [5] Khalifa, H.: Z. analyt. Chem. **161**, 401 (1958). — [6] Khalifa, H.: Z. analyt. Chem. **163**, 81 (1958). — [7] Khalifa, H.: (under publication). — [8] Khalifa, H., R. Patzak and J. Doppler: Z. analyt. Chem. **161**, 264 (1958). — [9] Körbl, J., and R. Přibil: Chemist-Analyst **45**, 102 (1956); cf. Z. analyt. Chem. **158**, 210 (1957). — [10] Přibil, R.: Komplexometrie booklet, Chemapol. Prague, 1954. — [11] Schwarzenbach, G.: Siegfried Pamphlet about Complexone Methods. Zofingen (1948). — [12] Schwarzenbach, G.: Complexometric Titrations. Methuen & Co. Ltd. London, Interscience Publishers Inc. New York, 1957, p. 53. — [13] Ter Haar, K., and J. Bazen: Anal. chim. Acta (Amsterdam) **10**, 23 (1954); cf. Z. analyt. Chem. **142**, 457 (1954). — [14] Welcher, F. J.: The Analytical Uses of Ethylene Diamine Tetracetic Acid. D. Van Nostrand Company, INC Toronto, New York & London. 1957, p. 72.

Prof. Dr. H. Khalifa, Chem. Dept., Faculty of Science, Cairo University, Giza (Egypt)

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie

II. Analyse anorganischer Stoffe

Die quantitative Analyse der isotopischen Zusammensetzung der Mischungen von Wasserstoff, Deuterium und Tritium durch ein spektrographisches Verfahren wird in der gekürzten, von L. Bovey[1] besorgten englischen Übersetzung einer russischen Arbeit von M. N. Oganov und A. R. Striganov[2] behandelt. Die Verff. regen die Gasmischungen durch elektrodenlose Entladung in einem Quarzgefäß mit einem Hochfrequenzgenerator von 800 W und 10 MHz an. Wegen der 10mal größeren Intensität der H_α-Linie gegenüber H_γ (H_β wird durch Banden gestört), werden die Linien H_α, D_α und T_α für die Analysen verwendet. Die Dispersion des benutzten Dreiprismen-Autokollimations-Glasspektrographen ISP-51 mit einer Kameraobjektivbrennweite von 1300 mm beträgt im Gebiet von 6500 Å 9,5 Å/mm. H_α und D_α sind bei dieser Dispersion vollständig getrennt, während sich D_α und T_α zwar zum Teil überlappen, aber noch deutlich neben einander zu erkennen sind. Die photographischen Aufnahmen werden in der üblichen Weise kalibriert, und die Intensitätsverhältnisse $\log I_H/I_D$ gebildet, die dann in Beziehung zur Konzentration gebracht werden. Naturgemäß müssen die Gaskonzentrationen erst aus den Drucken berechnet werden, wobei die apparativen Fehlerquellen in den verschiedenen Druckbereichen berücksichtigt werden müssen. Die Linienintensitäten von Wasserstoff und Deuterium unterscheiden sich bei gleicher Molekülzahl um den Faktor 1,13 wegen der Unterschiede in der Dopplerbreite der Linien und den molekularen Dissoziationsenergien von 4,47 eV für H_2 und 4,53 eV für D_2. Die wiedergegebenen Eichkurven, in denen die Wasserstoffkonzentration bzw. $\log C_H/C_D$ gegen $\log I_H/I_D$ aufgetragen ist, sind annähernd geradlinig und gut mit Meßpunkten belegt. Der mittlere quadratische Fehler ist etwas konzentrationsabhängig; er zeigt einen Gang von $\pm$ 0,25 absolut bzw. $\pm$ 5,5 relativ bei 4—5,5% H_2 über $\pm$ 0,77 absolut bzw. $\pm$ 3,5 relativ bei 18—30% H_2 zu $\pm$ 0,50 absolut bzw. $\pm$ 0,6 relativ bei der Maximalkonzentration von 71—89% H_2.

[1] Spectrochim. Acta (London) **13**, 139—149 (1958). — [2] Atomnaja Energija, **2**, 112—119 (1957). J. van Calker

Die genaue Lage und die Temperaturabhängigkeit der Absorptionsbanden von 0,6—1,8 μ von Wasser und Deuteriumoxyd wird von W. C. Waggener[1] eingehend untersucht. Die Banden des schweren Wassers sind gegen die des normalen Wassers in diesem Wellenlängenbereich um den Faktor $\sqrt{2}$ nach längeren Wellen verschoben. Es ist aus diesem Grund möglich, die Absorptionsspektren von *anorganischen Ionen (Lanthaniden, Actiniden)* in schwerem Wasser im Vergleich zu normalen wäßrigen Lösungen um den Faktor 1,4 nach längeren Wellen zu messen. Von großem Einfluß ist die Temperatur; leichtes und schweres Wasser haben beide einen sehr großen positiven Temperaturkoeffizienten. Quantitative Aussagen von Lösungsspektren in Wasser bei höherer Temperatur im nahen Infrarot lassen sich nur dann machen, wenn die Vergleichslösung bei derselben Temperatur gemessen wird. Die Arbeit enthält die Absorptionsspektren von H_2O und D_2O von 0,7 bis 1,8 μ (d = 10 cm) und die Abhängigkeit beider Spektren von der Temperatur bei 27—28° C bzw. 82—83° C. Die letzten Spektren sind nach dem Differentialverfahren gemessen worden.

[1] Analyt. Chemistry **30**, 1569—1570 (1958). Nat. Lab., Oak Ridge, Tenn. (USA). H. Specker

Die papierchromatographische Trennung und Bestimmung von Lithium, Natrium und Kalium führt F. MODREANU[1] mit den Propionaten durch, wobei besonders zwischen Natrium und Kalium eine bessere Trennwirkung erzielt wird als mit den Acetaten. Als R_f-Werte wurden im Lösungsmittelgemisch Äthanol-Wasser-Propionsäure gefunden: K 0,17; Na 0,31; Li 0,68. — *Ausführung.* Die Propionate erhält man entweder durch Lösen der Carbonate in Propionsäure oder durch Anionenaustausch mit Amberlite IRA-400 (Propionatform). Als Papier wurde Whatman Nr. 1 verwendet, welches nach POLLARD[2] von Ca, Mg und Na gereinigt werden muß. Auf Streifen von 32,5 cm Länge und 10—20 cm Breite trägt man 2,5 cm vom unteren Ende entfernt in gegenseitigen Abständen von 2 cm jeweils etwa 10 μl der Probelösung auf und entwickelt nach dem Trocknen im aufsteigenden Verfahren bei 20—21° C mit einer Mischung aus abs. Äthanol, Wasser und Propionsäure (100 : 10 : 1). Wenn nach 6—7 Std die Lösungsmittelfront um etwa 20—25 cm gewandert ist, trocknet man bei mäßig erhöhter Temperatur bis zum Verschwinden des Propionsäuregeruchs, besprüht mit einer frisch bereiteten 0,1 n Lösung von Violursäure und trocknet erst 30 min bei 50° C und dann 30 min bei 100° C. Man markiert die Flecken mit dem Bleistift, indem man das Papier gegen das Licht hält und kann dann durch planimetrische Ausmessung die drei Metalle mit einem Fehler von 10% quantitativ bestimmen.

[1] J. Chromatogr. (Amsterdam) **1**, 554—555 (1958). Acad. R. P. R. Jassy (Rumänien). — [2] POLLARD, F. H., J. F. W. MCOMIE u. J. V. MARTIN: Analyst **81**, 353 (1954); vgl. diese Z. **156**, 136 (1957). G. DENK

Zur flammenphotometrischen Natriumbestimmung entwickeln J. DOBROWOLSKI und N. WYSZYŃSKI[1] eine Differenzmethode, die auf der Beobachtung beruht, daß die Differenzen zwischen den Zahlenwerten für jede Serie von Einzelmessungen ziemlich konstant sind. Es handelt sich um eine Weiterentwicklung der Methode von F. HEGEMANN und B. PFAB[2]. — *Ausführung.* Man bereitet zuerst eine Reihe von zunehmend konzentrierten (0,01—0,1 mg/ml) NaCl-Standardlösungen vor. Auf einem Flammenphotometer (Zeiss, Modell 3 G/54, Galvanometerempfindlichkeit $3 \cdot 10^{-8}$ A/Skalenteil) mißt man dann unter den aufgefundenen optimalen Bedingungen (Entfernung der Meßskala vom Galvanometer 3 m; Wasserabweichung 0; Luftdruck 0,4 Atm.; Acetylendruck 90 mm Wassersäule; Durchmesser des Glaszerstäubers 0,3 mm²; Filter für maximale Durchlässigkeit bei 589 mμ) bei maximaler Empfindlichkeit des Galvanometers, völlig geöffneter Blende der Photozelle und immer nach 30 sec-Intervall vom Beginn der Zerstäubung der untersuchten Lösung mehrmals die in sich abgeschlossenen Serien von Standardlösungen; die Zahlenwerte der einzelnen Messungen trägt man in Abhängigkeit von der Konzentration in eine Tabelle ein. Nach Durchführung von ungefähr 150 Messungen läßt man für die statistische Auswertung die Extremwerte aus, für die verbleibenden berechnet man für jede untersuchte Konzentration die arithmetischen Mittel der Galvanometerausschläge. Danach berechnet man die einzelnen Differenzen Δ der Mittelwerte zwischen je zwei aufeinander folgenden Konzentrationen der Standardlösung und trägt sie in eine andere Zahlentafel ein. Schließlich berechnet man aus den so erhaltenen Δ-Werten erneut die arithmetischen Mittel für jede Konzentrationsstufe. Diese Reihe von Zahlenwerten dient erst zur graphischen Ermittlung des Natriumgehaltes in den untersuchten Proben. Die Arbeitsweise sieht dann so aus, daß man erstens sehr sorgfältig die Messung der Galvanometerausschläge für eine gewählte durchschnittliche Konzentration der Standardlösung (am meisten für 0,03 mg/ml) ausführt und aus diesem Werte mittels Ab- und Zurechnen der betreffenden mittleren Δ-Werte die Punkte für die Aufstellung einer „Galvanometerausschlag-Konzentrations"-Kurve erhält. Die so erhaltene Kurve unterscheidet sich von der

experimentell ermittelten nur um $\pm 3{,}3\%$; im Bereich niedrigeren Konzentrationen (d. h. unter 0,05 mg NaCl/ml) überschreitet der relative Fehler keinesfalls den Wert von $\pm 0{,}5\%$. Die in der beschriebenen Weise berechnete „Eichkurve" muß trotzdem für jede Bestimmung wiederum zusammengestellt werden. Eine allgemein gültige Konzentrationskurve existiert praktisch nicht. Wenn man also schließlich die Abweichung des Galvanometers für eine bestimmte unbekannte Probe abmißt, kann man leicht aus der „Kalibrationskurve" den Na-Inhalt graphisch ablesen. — Bei der besprochenen Bestimmungsweise stören KCl und $CaCl_2$ in Konzentrationen 1—30 mg/ml die eigene Bestimmung von Natrium nicht. Der praktische Wert dieser Methode ist durch die Na-Bestimmung in der isotonischen Lösung (künstliches Blutplasma) sowie im natürlichen Blut besonders bei den Serienanalysen ausreichend bestätigt worden. Die bisherigen Erfahrungen berechtigen zu der Annahme, daß die Methode der Differenzen auch zur Ermittlung anderer flammenphotometrisch bestimmbarer Stoffe (z. B. Kalium und Lithium) ausgenutzt werden kann.

[1] Chem. analit. (Warszawa) **2**, 11—21 (1957) [Polnisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Pommersche Medizin. Akad., Szczecin (Stettin) (Polen). — [2] Glastechn. Ber. **26**, 238 (1953); vgl. diese **Z. 153**, 134 (1956). M. Hřivnáč

Die Bestimmung von Natrium neben Lithium in salzsauren Lösungen führen G. R. Waterbury, E. H. van Kooten und B. Morosin[1] so aus, daß sie LiCl durch Extraktion mit 2-Äthyl-1-hexanol abtrennen und die Salze getrennt mit Silbernitrat potentiometrisch titrieren. — *Arbeitsweise.* Die Probe mit mindestens 10 mg Natrium wird in Salzsäure (1:6) gelöst und vorsichtig zur Trockne eingedampft. Den Rückstand löst man in 3 ml Salzsäure (1:6) (wegen möglicher Hydrolyse von LiCl), fügt 50 ml 2-Äthyl-1-hexanol zu und verdampft die wäßrige Phase restlos bei 130—140° C. Nach dem Abkühlen wird der Alkohol durch ein Filter abgegossen und die Dehydratation des Salzrückstandes mit 1—2 ml Salzsäure und 25 ml Alkohol wiederholt. Man wäscht 3- bis 4mal mit wenig Alkohol nach, gibt zum Filtrat 200—300 ml Aceton (oder Dioxan) und titriert das LiCl potentiometrisch (Glaselektrode und Silber/Silberchlorid-Indicatorelektrode) mit 0,4 n $AgNO_3$-Lösung. Bei kleinen Mengen LiCl (es sind wenigstens 5 mg Li erforderlich) neben viel NaCl wird nur einmal entwässert und mit 0,1 n $AgNO_3$-Lösung titriert. — Das NaCl im Filter löst man vollständig in Wasser und titriert. Der Titrationsendpunkt wird jedoch erheblich schärfer, wenn man die Lösung wieder bis zur NaCl-Ausscheidung eindampft, dann Aceton zufügt und aus einer 5 ml-Mikrobürette mit 0,1 n $AgNO_3$-Lösung titriert. Die Standardabweichungen bei Li 0,16%, bei Na 0,4%. Von den untersuchten Fremdionen stören bei der Lithiumbestimmung Al, Ba und W nicht, Sr und Zr etwas, während Pu, Cd, Co, Cs, Cr, Fe, Mg, Mn, Mo, Nd, Ni, Rh, Ru, Sn und Zn falsche Ergebnisse verursachen. Dagegen wird die Bestimmung von 8 mg Na durch 10 mg Pu, Cd, Co, Fe, Mg, Nd, Ni, Sn, Zn und 50 mg U nicht gestört. 10 mg Mo stören etwas, während 44 mg Al, Ba, Cs, Sr, W, Zr und 10 mg Cr, Mn, Ru keine Bestimmung erlauben. Die Methode ist mit Erfolg auch auf die Natriumbestimmung in Uranchlorid mit etwa 0,5 Relativprozent Abweichung ausgedehnt worden.

[1] Analyt. Chemistry **30**, 1627—1629 (1958). Univ. Los Alamos, Calif. (USA). E. Bankmann

Zur Bestimmung von Kalium und Natrium im Gemisch ihrer Chloride beschreiben I. G. Ryss und E. L. Nilus[1] Verfahren, die auf der Überführung in die *Tetrafluoroborate* beruhen. Bei dem *indirekten* Verfahren berechnet man aus dem Gewicht der Chloride und jenem der Tetrafluoroborate die Gehalte an K und Na mit etwa 3mal größerer Genauigkeit als aus dem Gewicht der Chloride und Sulfate. Das *direkte* Trennungsverfahren gründet sich darauf, daß NH_4BF_4-Lösung aus dem

Gemisch der Tetrafluoroborate das $NaBF_4$ rasch herauslöst, während KBF_4 praktisch ungelöst bleibt. Nach den mitgeteilten Beleganalysen werden bei der Untersuchung der Gemische von 382—24 mg NaCl und 20—360 mg KCl die beiden Bestandteile sowohl nach dem indirekten als auch nach dem Trennungsverfahren mit Fehlern wiedergefunden, die meist kleiner als $\pm$ 1% relativ sind. — *Ausführung. Indirekte Bestimmung.* Man raucht das gewogene Chloridgemisch im Platintiegel mit 2—3 ml 40%iger HBF_4-Lösung ab, bis die Entwicklung der Dämpfe von BF_3 und HF aufhört. Danach trocknet man bei 170—180° C bis zum konstanten Gewicht. - *Trennungsverfahren.* Man verrührt das erhaltene Gemisch der Tetrafluoroborate mit 2,5 ml einer 10%igen NH_4BF_4-Lösung 5 min lang (nicht länger, da sich sonst viel KBF_4 löst); dann filtriert man (Tiegel Nr. 4), wäscht zunächst mit 1 ml NH_4BF_4-Lösung, dann 3—5mal mit je 2 ml 96%igem Alkohol, trocknet und wägt das KBF_4. Das Gewicht von $NaBF_4$ ergibt sich aus der Differenz oder indem man das Filtrat eindampft, den Rückstand bei 350—400° C glüht und eine dabei eintretende geringe Zersetzung von $NaBF_4$ durch Eindampfen mit 2—3 ml Wasser und 1 ml HBF_4-Lösung sowie Trocknen bei 170—180° C rückgängig macht.

[1] Zavodskaja Laborat. **24**, 1349—1352 (1958) [Russisch]. Ing. Inst. f. Eisenbahntransport u. Metallurg. Inst. Dnjepropetrowsk (UdSSR). A. v. Wilpert

Kupfer. Nach Ju. A. Bankovskij und A. F. Ievinš[1] eignet sich das von ihnen[2] für die photometrische Bestimmung von Palladium vorgeschlagene 8-*Mercaptochinolin (Thiooxin)* auch als Reagens zur photometrischen Kupferbestimmung. Das in Wasser unlösliche Kupferthiooxinat, $Cu(C_9H_6NS)_2 \cdot {}^1/_2H_2O$, ist in starksauren Lösungen (p_H 1) stabil und läßt sich mit vielen organischen Lösungsmitteln extrahieren, besonders gut mit Chlor- und Brombenzol, Chloroform, Amylacetat und Isopropylalkohol, schlechter mit Benzol, Toluol, Xylol und Dichloräthan, sehr schlecht mit CCl_4 und CS_2; in aliphatischen KW-Stoffen ist die Verbindung völlig unlöslich. Die Chloroformlösung des Kupferthiooxinats besitzt Absorptionsmaxima bei 252,5 mμ, 275 mμ und im sichtbaren Bereich bei 431 mμ. Das Beersche Gesetz ist in Toluollösung im Bereich von 1—8 μg Cu/ml erfüllt. — *Ausführung.* Zu 15 bis 20 ml der schwachsauren (p_H 3—5) Prüflösung setzt man 5 ml 10%ige Ascorbinsäurelösung, dann 10 ml 20%ige Kaliumhypophosphitlösung (mit Salzsäure gegen Methylorange angesäuert), 10 ml gesättigte Oxalsäurelösung und 10 ml konz. Salzsäure (D 1,18), rührt um und setzt tropfenweise unter Schütteln (im Scheidetrichter) 5 ml des Reagenses hinzu (5 g K-Thiooxinat, gelöst in 77 ml W. und 23 ml konz. Salzsäure; die gelborange Lösung ist verschlossen mehrere Wochen haltbar). Nach 2—3 min setzt man 10 ml Toluol oder Xylol hinzu und extrahiert das Cu-Thiooxinat durch 3—4 min kräftiges Schütteln, filtriert durch Watte und photometriert bei 431 mμ oder mit Lichtfilter S 42 bzw. S 47. Den Cu-Gehalt bestimmt man aus der Eichkurve (aufgezeichnet mit reinen Lösungen). — Mit diesem photometrischen Verfahren kann man 3—30 γ Cu in Gegenwart überschüssiger Mengen Bi, Mn, Fe, Ni und andere Elemente bestimmen. — Die üblichen Anionen (Chlorid, Bromid, Fluorid, Sulfat, Tartrat, Oxalat) stören nicht; bedeutende Cyanidmengen in alkalischem Medium behindern die völlige Extrahierbarkeit des Cu-Komplexes. Von den Kationen stören Alkalien und Erdalkalien auch in hohen Konzentrationen nicht; desgleichen stören nicht Al, Ti, Zr, Th, Hf, Cr und andere. Mit Thiooxin in stark saurer Lösung reagieren die Elemente: Pd, Ru, Os, Pt, Ag, Au, Hg, Mo und W. Die 3 erstgenannten müssen abwesend sein; Pt darf bis 50 μg zugegen sein. Ag, Hg und Au bilden Thiooxinate, die durch organische Lösungsmittel nicht extrahiert werden; jedoch stören bereits 50 μg Ag die Bestimmung (wohl infolge Mitfällung kleiner Cu-Mengen mit dem sehr stabilen Ag-Thiooxinat). Gegenwart von 4 mg Hg^{2+} und 10 mg Au^{3+} stören die Cu-Bestimmung nicht. Mo

bildet ein ähnlich stabiles Thiooxinat; man kann 5—10 μg Mo durch Zusatz von 0,1—1 g NH_4SCN maskieren. W-Thiooxinat ist in $CHCl_3$ unlöslich und stört nicht; sehr große W-Mengen kann man durch Oxalsäure in Lösung halten. 50 μg Sb steigern ein wenig die Ergebnisse der Bestimmung von 40 μg Cu. Wesentlich ist jedoch, daß Bi bei diesem Verfahren durchaus nicht stört. Über den nur geringen Einfluß von Fe^{2+}, Zn, Cd, Ni, V, Co, Se (W, Sb, Bi) gibt eine Tabelle Auskunft.

[1] Ž. anal. Chim. **13**, 643 -646 (1958) [Russisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Chem. Inst. Akad. Wiss. LettSSR, Riga. — [2] Bankovskij, Ju. A., u. A. F. Ievinš: Ž. anal. Chim. **13**, 507 (1958); vgl. diese Z. **169**, 154 (1959). A. v. Wilpert

Über die potentiometrische Bestimmung von Kupfer und Vanadium in nichtwäßrigen Lösungsmitteln berichten J. Minczewski, S. Kołyga und L. Wodkiewicz[1]. Als Reduktionsmittel dient eine etwa 0,02 n Lösung von Chrom(II)-acetat in Dioxan, während als Elektrodensystem eine Platin- und eine gesättigte Kalomelelektrode benutzt werden. Die Titration findet in Spezialzellen bei völligem Sauerstoffausschluß statt. Die zu prüfende Lösung mit etwa 1 mg Cu/ml oder 0,2 mg V/ml, wird zweimal bei p_H 2,5—2,7 mit einer 0,15%igen Lösung von 8-Hydroxychinolin in Chloroform extrahiert. Der Auszug wird mit dem gleichen Volumen an Methanol versetzt. Je 30 ml Lösung werden 0,50 ml konz. Schwefelsäure zugegeben und dann wird titriert. Beide Elemente können auch simultan bestimmt werden, jedoch sind die erhaltenen Ergebnisse wenig befriedigend.

[1] Nukleonika (Warszawa), Spec. Nr. **3**, 62—66 (1958). Inst. Nuclear Res., Polish Acad. Sci. Warschau (Polen). H. Zimmer

Zur colorimetrischen Bestimmung von Kupfer und Nickel verwenden H. B. Jonassen, V. C. Chamblin, V. L. Wagner jr. und R. A. Henry[1] *Dinatriumäthyl-bis-(5-tetrazolylazo)-acetattrihydrat* (Tetra) als Farbreagens. Tetra reagiert mit 2wertigem Kupfer und Nickel in wäßriger Lösung unter Bildung komplexer Farbverbindungen, deren Absorptionsmaxima bei 268, 300 und 535 mμ (Kupfer) bzw. 335 und 505 mμ (Nickel) liegen. Die Reaktionspartner sind im Verhältnis 1:1 (Kupfer) bzw. 2:1 (Nickel) an der Komplexbildung beteiligt. Das Reagens selbst zeigt starke Absorption bei 270 und 410 mμ. Zur *Darstellung von Dinatriumäthyl-bis-(5-tetrazolylazo)-acetattrihydrat* werden 9,7 g 5-Aminotetrazolmonohydrat in 40 ml 20%iger Natronlauge gelöst. Man kühlt ab (Eisbad), versetzt mit 28,4 ml 20%iger Natriumnitritlösung und 60 g Eissplittern, mischt sofort mit einer Lösung aus 28,4 ml konz. Salzsäure, 120 ml Wasser und 200 g Eis (dabei wird kräftig gerührt), läßt das Gemisch 20 min stehen, gibt anschließend eisgekühlte Natriumacetatlösung (50 g $CH_3COONa \cdot 3H_2O$ + 100 ml dest. Wasser) und unmittelbar danach 13,0 ml Acetessigsäureäthylester zu, läßt das Reaktionsgemisch unter ständigem Rühren weitere 2 Std im Eiswasserbad (bei 0—5° C) stehen und versetzt gegen Ende dieser Zeit mit 100 g Natriumchlorid (das Rührwerk wird nicht eher abgeschaltet, bis sich alles Natriumchlorid gelöst hat). Nach 2 Tage langem Aufbewahren im Kühlschrank werden die ausgeschiedenen Kristalle vorsichtig von der Mutterlauge abgetrennt, mehrfach aus 95%igem Äthanol umkristallisiert (wobei man zur Kristallisation jeweils einige Tage im Kühlschrank stehen läßt) und an der Luft getrocknet. — *Ausführung der Farbreaktion.* Etwa 0,1 g der Probe (Erze, Legierungen) wird in heißer konz. Mineralsäure gelöst und nach Zugabe von konz. Schwefelsäure bis zum Auftreten dichter Schwefelsäurenebel eingedampft. Man läßt abkühlen, verdünnt mit Wasser auf 50 ml, filtriert, stellt durch tropfenweise Zugabe von Alkali auf p_H 6 ein und füllt im 100 ml-Meßkolben mit Wasser zur Marke auf. Ein aliquoter Teil (1 ml) der erhaltenen Lösung wird mit 5 ml 0,0001 m wäßriger Reagenslösung versetzt und mit dest. Wasser auf 100 ml verdünnt. Man mißt die

Extinktion der Farbsalzlösungen bei 535 und 410 mμ (für die Kupferbestimmung) bzw. bei 335 und 505 mμ (für die Nickelbestimmung) unter Verwendung von 1 cm-Küvetten. Beleganalysen zeigen gute Übereinstimmung mit den erwarteten Werten. Das beschriebene Verfahren eignet sich besonders zur colorimetrischen Nickelbestimmung bei Gegenwart von Eisen und Kobalt. Es stören nur Kupfer, Zink und Cadmium.

[1] Analyt. Chemistry **30**, 1660—1663 (1958). Tulane Univ., New Orleans, La., und U.S. Naval Ordnance Test Station, China Lake, Calif. (USA). K. Machner

Silber. M. Olaru[1] bestimmt Silber polarographisch in Leitsalzlösung mit Kaliumrhodanid (oder Kaliumcyanid oder Natriumthiosulfat) mit Natriumsulfit und in einer Lösung mit Ammoniumchlorid, Ammoniak und Seignettesalz, ebenfalls mit Natriumsulfit. Gehalte von 10^{-6} bis 10^{-8} val/ml werden mit Hilfe von Eichkurven bestimmt, da die Linearproportionalität zwischen Stufenhöhe und Konzentration durch den Grundstrom, durch Quecksilberauflösung und infolge unvollkommener Eliminierung des Sauerstoffs mittels Natriumsulfit in alkalischer Lösung gestört ist.

[1] Studii Cercetări ştiinţ. (Jaşi), Chim. **8**, 73—87 (1957) [Rumänisch]. (Mit franz. Zus.fass.) Acad. Republ. Populare Romine, Inst. „Petru Poni", Jaşi (Rumänien). K. Cruse

Zur gravimetrischen Silberbestimmung eignen sich nach R. L. Dutta[1] *2-Mercapto-* und *2-Methyl-benzimidazol* genau wie *Benzimidazol* selbst[2]. Die Niederschläge sind sehr grobkörnig und leicht filtrierbar, lichtbeständig, unlöslich in heißem Wasser und verdünntem Ammoniak, dagegen löslich in Natriumthiosulfatlösung und Natriumcyanidlösung. Die Fällung im sauren Gebiet gibt schleimige Niederschläge. — *Arbeitsweise.* Die Probelösung wird auf den p_H-Wert 8—10 eingestellt und heiß mit einem Überschuß heißer Reagenslösung (1%ig in heißem wäßrigem Alkohol bzw. in heißem Wasser) unter Rühren gefällt. Nach 15—30 min Stehen auf dem Wasserbad wird filtriert, mit heißem Wasser gewaschen, bei 120° C getrocknet und gewogen. Die Faktoren sind 0,4513 und 0,41961. Die Beleganalysen zeigen sehr gute Resultate. Cu, Ni, Co, Mn, Pb, Zn, Cd, Bi, (Hg), Tl u. a. werden durch ÄDTA, Be, Al, Th, U u.a. mit Kaliumnatriumtartrat maskiert. In Gegenwart von Hg (und ÄDTA) gibt nur das 2-Methylderivat richtige Werte, während bei großer Ammoniumsalzkonzentration nur die Mercaptoverbindung einwandfreie Ergebnisse liefert.

[1] J. Indian chem. Soc. **35**, 562—564 (1958). Indian Assoc. Cult. Sci., Calcutta (Indien). — [2] Dutta, R. L.: J. Indian chem. Soc. **33**, 389 (1956). E. Bankmann

Potentiometrische Titrationen von $AgNO_3$ mit Na_2S-Lösung in Diversscher Flüssigkeit haben W. Hubicki und H. Groszek[1] ausgeführt. Getrocknetes Ammoniumnitrat wird zunächst 12 Std bei 0° C mit Ammoniakgas gesättigt, wobei die Flüssigkeit entsteht (Molverhältnis etwa 1 : 2). Zur Herstellung der wasserfreien Silbernitratlösung in dieser Flüssigkeit wird wäßrige, mit etwas Ammoniumnitrat versetzte Silbernitratlösung eingedampft und entwässert (110° C) und bei 0° C mit 20 ml Diversscher Flüssigkeit übergossen. Titriert wird mit Natriumsulfidlösung (0,001—0,002 g/ml), die durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine Lösung von Natrium in flüssigem Ammoniak (bis zum Verschwinden der Blaufärbung) und anschließende Zugabe von Ammoniumnitrat bis zum Molverhältnis der Diversschen Flüssigkeit hergestellt wird. Der Titer der Lösung muß wegen des Abdampfens der Lösungen oft geprüft werden. Gemessen wird an der Kette Silberelektrode—Silberfluoridelektrode (elektrolytisch mit AgF überzogenes Silberplättchen in mit AgF und NaF gesättigter Diversscher Flüssigkeit), die durch einen

Heber geschlossen ist. Die Titrationskurven zeigen Potentialsprünge von etwa 400 mV, die Titrationen lassen sich auf 0,5—1,5% genau ausführen (14—43 mg $AgNO_3$).

[1] Ann. Univ. Mariae Curie-Skłodowska, Sect. AA **11**, 23—28 (1956). Univ. Lublin (Polen). K. Cruse

Über potentiometrische Titrationsverfahren von Silber, Kupfer, Blei und Thallium mit Thioacetamid berichten L. M. Andreasov, E. I. Vail, V. A. Kremer und V. A. Šelichovskij[1]. Die Sulfidfällungen der Metalle vollziehen sich wegen der langsam verlaufenden Hydrolyse des Thioacetamids nur bei Einhalten günstiger Bedingungen mit der für die Titration erforderlichen Geschwindigkeit. Bei Silber gelingt die Titration in Anwesenheit von $NaNO_3$ und $Ca(NO_3)_2$ in ammoniakalischer Lösung. Bei den anderen Metallen erreicht man die Erhöhung der Hydrolysekonstante des Thioacetamids durch Zugabe von Hydrazinhydrat. Worauf dessen Wirkung beruht, ist noch nicht geklärt. — *Ausführung.* Als Indicator dient eine Sulfidelektrode aus synthetischem Ag_2S, als Vergleichselektrode ein Kalomelhalbelement. Die EMK-Messung erfolgt durch Kompensation. Der Titer der Thioacetamidlösung wird durch Standardmetalle oder -salze festgestellt. — *Zur Silberbestimmung* mischt man 10 ml der Nitratlösung (0,01—0,02 g Ag) mit 20 ml eines Gemisches von 0,2 n NH_4OH + 0,2 n $NaNO_3$ + 0,03 n $Ca(NO_3)_2$ und titriert bei Raumtemperatur. Die Ag_2S-Fällung erfolgt momentan, die Potentiale stellen sich rasch ein, die Potentialsprünge am Endpunkt sind groß. Die Genauigkeit steht der anderer Methoden nicht nach. — *Die Kupferbestimmung* wird durchgeführt, indem man 10 ml Kupfer(II)-lösung (0,01—0,015 g Cu) mit 30 ml 1 n Natriumacetatlösung und 5 ml 25%iger NH_4OH-Lösung versetzt und tropfenweise Hydrazinhydratlösung (1 : 5) bis zum Verschwinden der Blaufärbung zufügt (ein Überschuß muß vermieden werden). Titriert wird bei Raumtemperatur, die Potentialcharakteristik der Sulfidelektrode ändert sich sehr schnell und der Sprung in der Nähe des Endpunktes ist groß. — *Zur Bleibestimmung* versetzt man 10 ml Lösung (0,01—0,015 g Pb) mit 10 ml 10%iger Natronlauge, erwärmt auf 70—80° C und fügt einige Tropfen Hydrazinhydratlösung zu. — Auch die *Thalliumtitration* gibt einen sehr scharfen Potentialsprung, so daß in 10 ml Lösung 2—3 μg Tl bestimmt werden können. Die Titration wird unter Zusatz von 25 ml 25%iger NH_4OH-Lösung und 2—3 Tropfen Hydrazinhydratlösung (1 : 2) bei 70—80° C durchgeführt. Nach derselben Methode lassen sich weiterhin *Ag* und *Cu* in *AgCu-Legierungen* mit einer Titration nebeneinander aus einer Einwaage bestimmen. Die beiden Sulfide haben außer verschiedener Löslichkeit verschiedene Fällungsgeschwindigkeiten, die man durch differenzierte Zugabe von Hydrazinhydrat regulieren kann. Während hierbei die Silberbestimmung genau ist, erhält man leicht überhöhte Kupferresultate.

[1] Ž. anal. Chim. **13**, 657—660 (1958) [Russisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Staatsuniv. „A. M. Gorki", Charkov (UdSSR). O. Gautsch

Zur coulometrischen Titration von Gold mit Chlorokupfer(I)-ionen hat J. J. Lingane[1] folgende Methode verwendet: In 0,04 m Kupfersulfatlösung in 1—2 m Salzsäure wird an einer Platin- oder besser an einer Gold-Spiralelektrode (1,5 mm starker Draht zu einer flachen Spirale von insgesamt 14 cm² Oberfläche gerollt) als Kathode und gegen Cadmium in 0,8 m Cadmiumchloridlösung (2 m an Kaliumchlorid) mit auf 0,01% konstanter Stromstärke elektrolysiert, nachdem der Luftsauerstoff in allen Lösungen mit Stickstoff entfernt ist. Der Äquivalenzpunkt nach der Reaktion $AuCl_4^- + 3\,CuCl_2^- = Au + 3\,Cu^{2+} + 10\,Cl^-$ wird potentiometrisch bestimmt (Goldindicatorelektrode gegen Kalomelelektrode). 1—113 mg Gold in 100 ml werden auf ± 0,3% genau bestimmt, wenn der Fehler der Abmessung der

Standard-Goldlösung bei 0,2% liegt. Da das Äquivalenzpunktspotential bei + 0,52 V auf 0,005 V reproduzierbar ist, kann aus der Steilheit der potentiometrischen Kurve angegeben werden, daß 0,1 mg Gold in 20 ml noch auf 1% genau bestimmbar ist. Cu, Ag, Hg und Pb, sowie sonstige Begleitelemente von Gold sind ohne Einfluß, mit der einzigen Ausnahme der Platinmetalle, die zu hohe Resultate verursachen, wenn sie in Mengen über 50% des Goldgehalts vorliegen. — Der Reaktionsmechanismus der Umsetzungen wird eingehend chronopotentiometrisch untersucht und geklärt.

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **19**, 394—401 (1958). Univ. Cambridge, Mass. (USA). K. Cruse

Beryllium. *Ein spektralphotometrisches Verfahren zur Bestimmung geringer Mengen Beryllium* beschreiben S. Shibata, F. Takeuchi und T. Matsumae[1]. *Neothoron (o-Arsonophenylazo-chromotropsäure)* bildet mit Beryllium zwei violett gefärbte Komplexe, die sich zur quantitativen Bestimmung eignen. Der eine Komplex entsteht, wenn man die zu prüfende Lösung (mit einigen μg Be) mit 1 ml 0,1%iger Reagenslösung mischt und mit Pufferlösung von p_H 6,0 auf 25 ml auffüllt. Nach 5 min kann man die Absorption bei 570 mμ messen. Das Beersche Gesetz ist im Bereich 0,15 ppm bis 1,0 ppm erfüllt. Der molare Extinktionskoeffizient beträgt 7160. Der zweite Komplex wird in alkalischer Lösung bei p_H 11,0—12,0 gebildet. Das Absorptionsmaximum liegt hier bei 580 mμ, während das Beersche Gesetz zwischen 0 –0,15 ppm erfüllt ist; der molare Extinktionskoeffizient liegt bei 10000. Nähere Einzelheiten sollen demnächst veröffentlicht werden.

[1] Bull. chem. Soc. Japan **31**, 888—889 (1958). Ind. Res. Inst., Nagoya, Kita-Ku (Japan). H. Zimmer

Mikromengen Beryllium können nach A. K. Mukherji und A. K. Dey[1] mit *Aurintricarbonsäure* (Ammoniumsalz) photometrisch bestimmt werden. Das Beersche Gesetz ist unter den angegebenen Bedingungen von 0,5—100 ppm Beryllium erfüllt. Zur Durchführung der Bestimmung gibt man zu der Lösung mindestens einen 50fachen Überschuß des Reagenses (Ammoniumsalz der Aurintricarbonsäure in Wasser), stellt auf p_H 6,0 $\pm$ 0,2 ein und füllt mit Wasser bis zur Marke auf (50 ml Meßkolben). Die Extinktion wird in 1 cm Küvetten gegen reines Wasser bei 530 mμ gemessen. Die Absorption bleibt über 72 Std konstant. Kupfer, Wismut, Antimon, Eisen, Aluminium, Chrom(III), Uran, Thorium, Zirkonium, Cer, Molybdän(VI) und Vanadium(V) dürfen nicht vorhanden sein. Die anderen Kationen sind bis zu geringen Gehalten (6 ppm Hg, 130 ppm Mn) ohne Einfluß. Die üblichen Anionen (Cl^-, SO_4^{2-}, NO_3^-) stören nicht. Die Arbeit enthält Untersuchungen über den Einfluß der Temperatur, des p_H-Wertes, des Konzentrationsverhältnisses Beryllium: Reagens und eine sehr ausführliche Tabelle über Störungen durch Fremdionen. Über Analysenwerte oder Standardabweichungen der angegebenen Methode wird nichts mitgeteilt.

[1] Chim. analytique **40**, 299—303 (1958). Univ. Allahabad (Indien). H. Specker

Calcium, Magnesium. *Als neuer spezifischer Nachweis für Calcium* erweist sich nach D. Goldstein und C. Stark-Mayer[1] die Reaktion mit *Glyoxal-bis-(2-hydroxyanil)*. Durch Zugabe der gesättigten alkoholischen Reagenslösung zu einer wäßrigen Calciumlösung und Zusatz von 10%iger Natronlauge entsteht ein roter Niederschlag. Die ähnlichen Fällungen mit Barium und Strontium werden von Alkalicarbonat wieder zerstört. Lediglich Nickel und Kobalt (rot), Cadmium (violett) und Kupfer (dunkelgefärbt) fallen mit. Der rote Ca-Komplex läßt sich mit Chloroform extrahieren, wobei nur Cadmium durch eine Blaufärbung stört. Diese Störung läßt

sich durch Zugabe von KCN beseitigen und der Test somit spezifisch gestalten. Die Nachweisgrenze (Tüpfelprobe) liegt bei 0,05 μg Ca. Die Reaktion ist zum Nachweis in *anorganischen wie pharmazeutischen Produkten* gleichermaßen geeignet.

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **19**, 437—439 (1958). Landwirtschaftsministerium, Rio de Janeiro (Brasilien). E. BANKMANN

Die Anwesenheit von Phosphat- und Sulfationen führt bei der flammenphotometrischen Bestimmung von Calcium zu einer Verminderung der Calciumemission. Durch Zugabe von Lanthan oder Eisen ist es J. YOFÈ und R. FINKELSTEIN[1] gelungen, diesen Einfluß quantitativ zu beseitigen. Maßgebend ist die Menge des zugefügten Fremdions. Für die vollständige Beseitigung des Störeinflusses ist z. B. bei 554 und 622 mμ ein Molverhältnis $La^{+3} : PO_4^{-3} = 3{,}5:1$ bis 4:1 erforderlich. Bei 422,7 mμ muß dieses Verhältnis auf 5:1 erhöht werden. Lanthan selbst zeigt bei diesen Wellenlängen keine Emission. Bei 554 mμ muß Eisen im 16fachen Überschuß vorhanden sein, um alle Störungen zu beseitigen. Die Verfasser nehmen an, daß Lanthan an die Stelle des Calciums in den Phosphaten und Sulfaten tritt. Lanthanphosphat dissoziiert erst bei höheren Temperaturen als Calciumphosphat. Damit vermag Calciumchlorid in der Flamme ungestört zu dissoziieren bzw. CaO zu bilden.

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **19**, 166—173 (1958). Atomic Energy Comm., Tel Aviv (Israel). S. ECKHARD

Über die komplexometrische Bestimmung von Calcium in Gegenwart von Magnesium berichten in einer kritischen Studie R. BELCHER, R. A. CLOSE und T. S. WEST[1]. In Gegenwart verschiedener Indicatoren wurden 0,01 m Ca-Lösungen unter Zusatz wechselnder Magnesiummengen mit ÄDTA-Lösung titriert. Bei Verwendung von *Murexid* steigt der Fehler der Ca-Bestimmung mit wachsendem Magnesiumzusatz. Ebenso nimmt die Schärfe des Umschlages und des Kontrastes ab. Eine Verbesserung kann man durch Verwendung von Diäthylamin als Puffersubstanz erzielen. *Calcein* in Gegenwart von Thymolphthalein gibt in reinen Ca-Lösungen einen scharfen Endpunkt. Jedoch wächst der Fehler mit steigenden Magnesiummengen. Der Indicator zeigt auch ein kompliziertes Verhalten am Endpunkt. Für die Titration reiner Calciumlösungen, sowie bei einem Magnesium-Calciumverhältnis von kleiner als 1:12, eignet sich *Säurealizarinschwarz SN* als Indicator. Titriert man mit 1,2-Diaminopropan-N,N′-tetraessigsäure, so kann das Mg/Ca-Verhältnis bis auf 1:5 anwachsen. Bei noch höheren Magnesiumgehalten, muß *Calcon* als Indicator verwendet werden.

[1] Talanta (London) **1**, 238—244 (1958). Univ. Birmingham (England). H. ZIMMER

Zur maßanalytischen Bestimmung von Calcium bei Gegenwart von Magnesium empfehlen A. RINGBOM, G. PENSAR und E. VÄNNINEN[1] die komplexometrische Titration mit Äthylenglykol-bis-aminoäthyläthertetraessigsäure (ÄGTA) unter Verwendung von Zincon (2-Carboxy-2′-hydroxy-5′-sulfoformazylbenzol) als indirektem Indicator. Auf Grund theoretischer Betrachtungen über die günstigsten Titrationsbedingungen ergibt sich folgende *Arbeitsvorschrift*. 20—50 ml der Probelösung werden mit 20—50 ml Pufferlösung (p_H 10) (25 g $Na_2B_4O_7 \cdot 10\,H_2O$ + 3,5 g NH_4Cl + 5,7 g NaOH + dest. Wasser auf 1 l), 2 ml 0,025 m Zn-ÄGTA-Lösung (man mischt gleiche Volumen der jeweils 0,05 m ÄGTA- und Zinksulfatlösung) und 3 Tropfen Indicatorlösung (65 mg Zincon + 2 ml 0,1 n Natronlauge + dest. Wasser auf 100 ml) versetzt und mit 0,05 m ÄGTA-Lösung (19,01 g ÄGTA + 100 ml 1 n Natronlauge + Wasser auf 1 l) bis zum Farbumschlag des Indicators titriert. Der Äquivalenzpunkt wird durch einen sehr scharfen Farbwechsel von Blau

nach Orangerot angezeigt. Enthält die Probelösung größere Mengen Calcium, so muß entsprechend mehr 0,025 m Zn-ÄGTA-Lösung zugegeben werden (das Verhältnis Zn-ÄGTA: Ca-ÄGTA soll etwa 1:10 betragen). Außerdem ist darauf zu achten, daß die Titration bei konstantem p_H-Wert durchgeführt wird (bei p_H 9,5 bis 10). Beleganalysen zeigen sehr gute Übereinstimmung mit den erwarteten Werten.

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **19**, 525—531 (1958) Åbo Akad. (Finnland). K. Machner

Die komplexometrische Bestimmung von Calcium und Magnesium mit Eriochromschwarz T bei p_H 10 (NH_3-NH_4Cl-Puffer) wird durch anwesendes Phosphat normalerweise stark gestört. Durch Titration mit ÄDTA, das den Zink-ÄDTA-Komplex im Überschuß enthält, kann man aber einwandfreie Werte erhalten, wie Ch. Cimerman, A. Alon und J. Mashall[1] zeigen. — *Arbeitsweise.* Zu 200 ml Wasser werden 5 ml Pufferlösung (670 ml konz. NH_3 + 60 g NH_4Cl im Liter) und etwas Indicator gegeben. Nun wird zunächst mit 0,01 m ÄDTA-Lösung auf blau titriert, um die meist vorhandenen Metallspuren zu binden. Darauf setzt man die phosphathaltige Analysenprobe zu und titriert sofort mit 0,01 m ÄDTA-Lösung, die 0,05 m an Zn-ÄDTA ist. Kurz vor dem Endpunkt schlägt die blaue Farbe langsam nach rot um. Man läßt die Lösung 2—3 min stehen, wobei sich das ausgefallene Calciumphosphat wieder völlig löst und titriert dann wie üblich bis zur bleibenden Blaufärbung. 2—10 mg Ca können neben 60 mg P_2O_5 noch gut bestimmt werden. Einmal ausgefallenes Magnesiumphosphat löst sich unter den gegebenen Bedingungen nicht wieder, sondern erst bei erhöhter Temperatur. In heißer Lösung sind 2—5 mg Mg neben weniger als 50 mg P_2O_5 noch bestimmbar. Bei Zimmertemperatur liegen die Verhältnisse für Mg ungünstiger.

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **19**, 461—466 (1958). Inst. Technology und Mining Ind. Lab., Haifa (Israel). E. Bankmann

Für die rasche quantitative Bestimmung von Calcium, Magnesium und Sulfat nebeneinander durch chelatometrische Titration gibt B. Riva[1] folgende Arbeitsvorschriften. *Calcium.* 100 ml der Probelösung mit 1—5 g Salz verdünnt man auf 200 ml, versetzt mit 20 ml 1 n Natronlauge sowie 0,5 g Indicatorpulver (1 g Ammoniumpurpurat + 100 g NaCl) und titriert mit 0,02 m ÄDTA-Lösung bis zum Umschlag nach violett. — *Magnesium.* Man gibt zur obigen Lösung 1—2 ml konz. Salzsäure, erwärmt auf 40—50° C, wodurch das Ammoniumpurpurat zerstört wird, stellt in der farblosen Lösung mit 5 ml Pufferlösung (54 g NH_4Cl in 350 ml konz. Ammoniak, zum Liter verdünnt) p_H 10 ein und titriert tropfenweise mit ÄDTA-Lösung gegen Eriochromschwarz T bis zum Umschlag von Rot nach Blau. — *Sulfat.* Man verdünnt 100 ml der Probelösung auf 200 ml, erhitzt zum Sieden und gibt so viel 0,02 m $BaCl_2$-Lösung hinzu, wie für die Titration von Ca + Mg an ÄDTA-Lösung gleicher Konzentration verbraucht wurde und noch einen Überschuß von 5 ml. Dann kocht man einige Minuten, läßt 1 Std stehen, stellt mit 5 ml Pufferlösung p_H 10 ein und läßt bei 40—50° C rasch so viel ÄDTA-Lösung hinzufließen, wie für die Titration von Ca + Mg verbraucht wurde. Nun gibt man Eriochromschwarz T hinzu und titriert tropfenweise weiter bis zum Umschlag nach Blau. — Für die Bestimmung von *Calcium und Magnesium* kann man in einer etwas abgeänderten Form zunächst das Calcium in einem aliquoten Teil der Probelösung in der oben beschriebenen Weise titrieren. Dann verdünnt man einen zweiten aliquoten Teil von 100 ml auf 200 ml, erwärmt auf 40—50° C, gibt 5 ml Pufferlösung und so viel ÄDTA-Lösung hinzu, wie für Calcium verbraucht wurde und titriert mit ÄDTA-Lösung gegen Eriochromschwarz T.

[1] Ann. Chimica **48**, 950—959 (1958). Univ. Cagliari (Italien). G. Denk

Die Mitfällung des Zinks bei der Fällung von Kupfersulfid mit Thioacetamid aus homogener Lösung wurde von G. K. Schweitzer und G. M. Correll[1] unter Verwendung des radioaktiven Isotops ^{65}Zn untersucht. Den Zinksulfatlösungen mit 2,5, 10 oder 25 mg Zn/ml wurde eine kleine Menge des radioaktiven Zinkchlorids zugesetzt. Bei den Versuchen wurden zu 2 ml Kupfersulfatlösung (12,5 mg Cu/ml) 1 ml $ZnSO_4$-Lösung, 1 ml Thioacetamidlösung (30, 50 oder 100 mg) und 1 ml Salzsäure gegeben, dann wurde auf 5 ml verdünnt und 10—180 min auf 80°, 90° oder 98° C erwärmt. Der Niederschlag wurde nach der Filtration gewaschen, in heißer Salzsäure gelöst und sowohl in dieser Lösung als auch im Filtrat die Aktivität gemessen. Zinksulfatlösungen geben mit Thioacetamid in 0,1—2 n Salzsäure keine Fällung. Die Versuche zeigten, daß die mitgefällte Menge an Zink mit der Zeit zunächst ansteigt, aber nach etwa 45 min konstant bleibt. Ebenso steigt sie mit der Konzentration an Zink und Thioacetamid, ferner mit der Temperatur, nimmt dagegen mit steigender Säurekonzentration ab, um in 0,4 n Salzsäure ebenfalls konstant zu werden. Die mitgefällte Zinkmenge ist bei Thioacetamid geringer als bei der Fällung mit gasförmigem Schwefelwasserstoff. Aus den Versuchen geht hervor, daß es sich um eine nachträgliche Anlagerung des Zinkions an das Kupfersulfid, also um eine Nachfällung handelt. Die Erscheinung wird dadurch erklärt, daß an der Oberfläche des Kupfersulfids Hydrogensulfidionen adsorbiert werden, die dann mit den Zinkionen reagieren.

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **19**, 467—470 (1958). Univ. Knoxville, Tenn. (USA). G. Denk

Untersuchungen über die Mitfällung des Zinks mit Metallpyridinkomplexen des Typs $[Me(Py)_2]X_2$ (Me = Cu^{2+}, Cd^{2+}, Ni^{2+}; X = SCN^-, Br^-) haben I. M. Korenman und Z. I. Glazunova[1] durchgeführt. Der Zinkgehalt in den Niederschlägen der Metallkomplexe wird mit Hilfe des radioaktiven Isotops ^{65}Zn ermittelt, dessen Aktivität 60—80 Impulse je Minute und 1 μg ^{65}Zn beträgt. Die Versuche zeigen, daß die Mifällung bei den Komplexen $[Cu(Py)_2](SCN)_2$ und $[Cd(Py)_2]Br_2$ am geringsten ist. Wenn auf 1000 μg Cu^{2+} maximal 50 μg Zn^{2+} kommen, kann durch Fällung bei 100° C das Zink auf diese Art praktisch vollkommen vom Kupfer getrennt werden. Der Niederschlag von $[Cu(Py)_2](SCN)_2$ wird in 1 n Salpetersäure gelöst und argentometrisch titriert. Da die Mitfällung des Zinks von den jeweiligen Konzentrationen abhängig und reproduzierbar ist, ergibt sich die Möglichkeit, das Kupfer auch bei höheren Zinkgehalten auf diese Art zu bestimmen. Hierbei wird die Unvollständigkeit der Cu-Fällung durch das Mitfällen von Zn kompensiert, so daß man für das Cu reproduzierbare Ergebnisse erhält. Bei Gehalten von 1000 μg Cu und 10—1000 μg Zn beträgt der Fehler etwa 2—11%. Die Fällungsversuche werden wie folgt vorgenommen: Zu 1,5 ml der 0,25 n salpetersauren Lösung von Zn und Cu gibt man 1 ml 1%ige Ammoniumrhodanidlösung und 0,5 ml 10%ige Pyridinlösung. Der Niederschlag wird mit 1%iger Pyridinlösung gewaschen, in möglichst wenig 1 n Salpetersäure gelöst und mit 0,1 n Silbernitratlösung in Gegenwart von Eisenammoniumalaun titriert. 1 ml 0,1 n $AgNO_3$-Lösung entspricht 16,9 mg $[Cu(Py)_2](SCN)_2$.

[1] Ž. anal. Chim. **13**, 528—532 (1958) [Russisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Lobačevski Univ. Gorki. Nieswand

Die Trennung von Zink, Cadmium und Quecksilber führen E. W. Berg und J. T. Truemper[1] durch *Anionenaustausch* aus salzsaurer Lösung, zum Teil unter Zusatz von Methanol aus. Es wird Dowex 1 X 10 in Chloridform benutzt. Die Korngröße (mesh size) wird nach vorheriger Mahlung in einer Kugelmühle durch Sieben und Schlämmen auf „— 60 + 100" eingestellt. Man kann in Säulen von 18 cm oder von 6 cm Länge und 1,16 cm Durchmesser arbeiten, wenn man entweder mit 0,01 n

Salzsäure mit 10 Vol-% Methanol oder mit derselben Salzsäure und 25 Vol-% Methanol eluiert. Die Durchlaufsgeschwindigkeit beträgt 1,5—2 ml/min. Durch diese Lösungsmittel werden Zink und Cadmium nacheinander eluiert. Um Quecksilber abzulösen, nimmt man 200 ml einer Mischung aus 0,01 n Salzsäure mit 0,1 m Thioharnstofflösung. Die für Zink und Cadmium erforderlichen Mengen sind nicht genau angegeben, sie können aus Diagrammen zu etwa 200 bzw. etwa 300 ml geschätzt werden. Einige Beleganalysen zeigen die Brauchbarkeit des Verfahrens.

[1] Analyt. Chemistry **30**, 1827—1830 (1958). State Univ., Baton Rouge, La. (USA). R. Klement

Über die Bestimmung von Quecksilber durch Reduktion mit Natriumformiat berichtet S. Bose[1]. Quecksilbersalze werden mit 40%iger Na-Formiatlösung in der Siedehitze reduziert. Das abgeschiedene Quecksilber wird ausgewogen oder in Salpetersäure gelöst und volumetrisch mit 0,1 n Thiocyanatlösung bestimmt. — *Ausführung.* Zur Untersuchung einer *Quecksilberchloridlösung* werden 5—20 ml einer neutralen Lösung mit 0,2—0,5 g Quecksilber mit 5 ml 25%iger Na-Acetatlösung versetzt. Die Luft wird aus dem Reaktionsgefäß mit Wasserdampf entfernt und 20 ml 40%ige Na-Formiatlösung werden zugesetzt. Das Gefäß wird verschlossen und 3—5 Std im Wasserbad erhitzt, bis ein gleichförmig grauer Niederschlag entstanden ist. Das Quecksilber wird abfiltriert, mit Wasser, 20 ml Aceton und zuletzt mit 10 ml Äther gewaschen. Das Quecksilber kann jetzt ausgewogen werden. — Bei der Untersuchung von *Quecksilbernitrat, -acetat, -perchlorat, -phosphat* und *-jodid*-Lösungen werden 2—5 ml mit 5 ml 10%iger K-Chloridlösung sowie 10 ml 15%iger Na-Acetatlösung versetzt und nach der obigen Vorschrift weiter behandelt. Zur maßanalytischen Bestimmung wird das Quecksilber in heißer konz. Salpetersäure gelöst, die erhaltene Lösung auf 20 ml eingeengt und mit 0,1 n Ammoniumthiocyanatlösung in Gegenwart von Eisen(III)-alaun als Indicator titriert. Die Genauigkeit der Methode ist besser als 1%. In schwach salzsaurer Lösung stören Zink und Aluminium nicht. Blei stört auch nicht, jedoch muß bei der Bestimmung der Zusatz von K-Chloridlösung unterbleiben. Silber bildet ein Amalgam. Dieses kann isoliert, getrocknet und gewogen werden. Der Niederschlag wird bis zur Gewichtskonstanz erhitzt. Der Gewichtsverlust gibt die Quecksilbermenge an.

[1] J. Indian chem. Soc. **35**, 641—644 (1958). Mahakoshal, Mahavidyalay, Jabalpue (Indien). H. Zimmer

Eine rasche Bestimmung von Bor läßt sich nach D. D. DeFord und R. S. Braman[1] durch Messung der Neutronenabsorption durchführen. Die Neutronenquelle, radioaktives Beryllium mit 10 mc, die Zelle mit der Probelösung und der Empfänger sind in Bohrungen des Moderators, einem Paraffinblock von 900 cm² Fläche und etwa 15 cm Höhe untergebracht. Die Probe wird am besten als Triäthanolaminoborat verwendet, da dieses in Wasser sehr gut löslich ist. Die Zelle kann aus Polyäthylen, Aluminium oder Calciumglas bestehen. Als Neutronenempfänger dient Bortrifluorid, welches an ^{10}B angereichert ist. Gegen Störungen von außen ist die ganze Anordnung mit einem Bleimantel umgeben. Die Probelösung soll etwa 1 g Bor enthalten. Bei einer Meßdauer von 10 min betragen dann die Abweichungen 0,5%; kleinere Bormengen lassen sich mit einem absoluten Fehler von 1 mg ermitteln. Alle Messungen werden 2—3mal wiederholt. Die meisten der üblichen Begleitmetalle stören nicht, da ihre Neutronenabsorption wesentlich kleiner ist als die des Bors. Dagegen werden andere Werte erhalten, wenn ein anderes Isotopenverhältnis im untersuchten Borpräparat vorliegt.

[1] Analyt. Chemistry **30**, 1765—1772 (1958). Northwestern Univ., Evanston, Ill. (USA). G. Denk

Aluminium. G. F. Reynolds und T. J. Webber[1] haben in Fortsetzung ihrer Untersuchungen über die *polarographische Bestimmung von Aluminium*[2] folgende direkte Bestimmungsmethode ausgearbeitet: 5 ml 0,2 m Calciumchloridlösung werden mit so viel Aluminiumlösung vermischt, daß die Endlösung nicht mehr als 100 μg/ml enthält. Mit 0,1 n Natronlauge wird dann ein etwaiger Säureüberschuß neutralisiert. Man fügt 0,15 ml 0,05 m Kaliumhydrogenphthalatlösung hinzu, ergänzt mit Wasser zu 9,5 ml, stellt den p_H-Wert auf 4,0 ein (mit Salzsäure) und füllt auf 10 ml auf. Die Lösung bzw. ein aliquoter Teil wird 10 min mit Wasserstoff behandelt, dann wird mit dem Kathodenstrahlpolarographen (0,3 V/sec) polarographiert. Das Startpotential wird hierfür auf — 1,45 V eingestellt. Die Spitzenpotentiale variieren für die 3-elektronige Reduktion nur wenig mit der Konzentration, die Spitzenhöhen sind der Konzentration von 0—100 μgAl/ml proportional. Eine Mitteilung über den Einfluß von Begleitelementen und seine Behebung soll noch folgen.

In einer weiteren Mitteilung geben G. F. Reynolds und T. J. Webber[3] die folgende Vorschrift zur *Trennung von störenden Elementen und zur oscillopolarographischen Analyse* an: Die Probe, derart bemessen, daß die Endlösung nicht mehr als 100 μg/ml enthält, wird in 15,5 ml 0,4 m Calciumchloridlösung aufgenommen, mit 0,38 ml 0.05 m Kaliumhydrogenphthalatlösung versetzt und auf 20 ml verdünnt. Mit Salzsäure oder Natronlauge wird auf den p_H-Wert 3 eingestellt und dann auf 25 ml aufgefüllt. In der früher beschriebenen Zelle[4] wird dann 30 min bei einem Kathodenpotential des Bodenquecksilbers von — 1,5 V gegen eine Silberchloridelektrode elektrolysiert. Zn, Fe, Ni, Mn, Sn, Pb, Cu und Cr werden auf diese Weise entfernt. Nach Ablassen des Quecksilbers (unter Spannung) werden 10 ml Lösung auf den p_H-Wert 4,0 eingestellt und auf 25 ml aufgefüllt. Ein aliquoter Teil wird schließlich mit Wasserstoff (oder Stickstoff) von Sauerstoff befreit (10 min), und das Oscillopolarogramm aufgenommen. Es liefert die Al-Spitze bei — 1,75 V gegen die Bodenanode. Wesentlich für die erzielbare Genauigkeit ist, daß die Lösung bei der Elektrolyse keinen p_H-Anstieg über 4,0 erfährt. Gehalte von 12 mg bis zu 6 μg Al/ml werden im Durchschnitt auf 5% genau erfaßt.

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **19**, 293—298 (1958). Ministry Supply, Kidbrooke London (England). — [2] Perkins, M., u. G. F. Reynolds: Anal. chim. Acta (Amsterdam) **19**, 194 (1958); vgl. diese Z. **168**, 60 (1959). — [3] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **19**, 406—411 (1958). — [4] Perkins, M., u. G. F. Reynolds: Anal. chim. Acta **18**, 625 (1958); vgl. diese Z. **167**, 209 (1958). K. Cruse

E. A. Kaškovskaja und I. S. Mustafin[1] untersuchen in Fortführung früherer Versuche[2] die Reaktion von Aluminium mit *Alberon* (Dichlorsulfodimethyloxyfuchsondicarbonsäure) genauer und beschreiben ein *photometrisches Verfahren zur Aluminiumbestimmung* mit Alberon, das sich auch zur Bestimmung kleiner Aluminiumgehalte in Legierungen auf Eisen- und Kupfergrundlage eignet. Alberon gibt mit Al^{3+} bei p_H 2,9—6,5 eine violette Färbung. 0,01 μg Al kann noch in 1 ml Lösung (Grenzverdünnung $1:10^8$) nachgewiesen werden. Die Farbe folgt in den Grenzen von 0,5—20 μg Al dem Lambert-Beerschen Gesetz. Das Absorptionsmaximum liegt bei 530 mμ. Beimengungen von K^+, Na^+, Ca^{2+}, Zn^{2+}, Mn^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Cr^{VI}, W^{VI}, As^V, V^V stören nicht, wenn sie im Verhältnis Al: Me = 1:100 vorhanden sind. Bei p_H 5,17 verringern Cr^{3+} und Mo^{VI} die Extinktion, wenn sie in einem Verhältnis von Al: Me = 1:20 vorliegen. Fe^{3+}, Cu^{2+}, Be^{2+}, Ti^{4+}, V^{4+} und UO_2^{2+} stören die Bestimmung stark. Von diesen Metallen kann Fe^{3+} zu dem nicht störenden Fe^{2+} reduziert werden, während Cu^{2+} mit Thiosulfat maskiert werden kann. — *Analysengang. Zur Bestimmung von Al in Stählen* mit Gehalten von 0,01—0,05% Al löst man 0,5 g Probe in 15—20 ml 1:1 verd. Salzsäure in einer

bedeckten Porzellanschale. Wenn sich Carbide ausscheiden, gibt man 1—2 ml 1:1 verd. Salpetersäure dazu. Die Lösung dampft man fast bis zur Trockne ein und nimmt den schwach feuchten Rückstand in Wasser auf, dem man 2—3 Tropfen Salzsäure (1:1) zugesetzt hat. Die Lösung füllt man in einem Meßkolben auf 50 ml auf. Davon entnimmt man 2 ml, versetzt mit 0,5 ml 5%iger Ascorbinsäurelösung, 7,2 ml Ammoniumacetatpufferlösung und 0,3 ml Alberonlösung. Nach 15 min wird die Extinktion bei 530 mμ gemessen. Eine Eichkurve wird mit Standardstahlproben aufgenommen. Bei Al-Gehalten von 0,5—1% nimmt man 0,1 g Einwaage, füllt auf 100 ml auf und nimmt 1 ml ab. Bei Gehalten von 5—6% Al beträgt die Einwaage 0,015 g, aufgefüllt wird auf 100 ml, zur Bestimmung wird 1 ml abgenommen. Bei der Al-Bestimmung in Bronzen mit 8—10% Al löst man 0,01 g Bronze in 10—15 ml Salpetersäure in einer bedeckten Porzellanschale. Man dampft wieder fast bis zur Trockne ein, nimmt mit Wasser auf und füllt auf 100 ml auf. 1 ml davon nimmt man ab, versetzt mit 0,1 ml 5%iger Ascorbinsäurelösung, 0,25 ml 15%iger Natriumthiosulfatlösung, 8,35 ml Ammoniumacetatpuffer und 0,3 ml 0,3%iger Alberonlösung. Nach 15 min wird wie oben photometriert.

[1] Zavodskaja Laborat. **24**, 1189—1192 (1958) [Russisch]. Univ. Saratov (UdSSR). — [2] Mustafin, I. S., u. L. O. Matveev: Zavodskaja Laborat. **24**, 259 (1958); vgl. diese Z. **165**, 61 (1959). H. Nieswand

Zur Bestimmung von Aluminium neben Eisen verwenden A. Todeasa, D. Ciolan, A. Kovacs und C. Turcanu[1] ebenso wie A. I. Ponomarev und A. Ja. Seskolskaja[2] das Benzoatverfahren. Es wird aber nicht wie bei[2] das Eisen(III) zu Eisen(II) reduziert, sondern zur Ersparnis von Reduktionsmittel wird zunächst nach der klassischen Methode mit Lauge getrennt. Die Aluminiumbestimmung als Benzoat erfolgt dann im Filtrat, nachdem man auf p_H 5—5,5 gebracht hat. (Es handelt sich um Übungsaufgaben im chemischen Praktikum.)

[1] Rev. Chim. (Bucarest) **9**, 577—578 (1958) [Rumänisch]. (Mit engl., franz. u. dtsch. Zus.fass.) Pharmaz. Fakultät Cluj (Rumänien). — [2] Z. anal. Chim. **11**, 102 (1956); vgl. diese Z. **154**, 195 (1957). A. Kurtenacker

Die komplexometrische Bestimmung von Aluminium und Eisen(III) kann nach T. Matsuo[1] unter Verwendung von *Chromazurol* S und *o-Dianisidin* als Indicatoren durchgeführt werden. Bei Verwendung von Chromazurol S wird der Äquivalenzpunkt durch einen Farbwechsel von Rotviolett nach Orange (Aluminium) bzw. Blau nach Gelb (Eisen) angezeigt. Die Aluminiumtitration wird in schwach saurer Lösung (p_H 4) bei 80°C, die Eisentitration bei p_H 2 und Raumtemperatur durchgeführt. Unter geeigneten Titrationsbedingungen (nachdem die Probelösung mit Kaliumhydrogenphthalat-Salzsäure oder -Natronlauge auf den gewünschten p_H-Wert eingestellt worden ist) können beide Elemente gleichzeitig bestimmt werden. — Bei Verwendung von o-Dianisidin, einem Benzidinderivat, das mit Eisen(III) unter Bildung einer weinroten Farbverbindung reagiert und sich ausgezeichnet als metallspezifischer Indicator für die komplexometrische Eisentitration eignet dürfen weder kleinere Mengen Kupfer, Zink und Blei, noch größere Mengen (50 mg) Sulfat zugegen sein.

[1] Jap. Analyst **7**, 557—560 (1958) [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass. ref.) Yamagata Univ. (Japan). K. Machner

Eine rasche komplexometrische Bestimmungsmethode für Aluminium in Gegenwart von Eisen, Kupfer, Titan, Mangan, Calcium, Magnesium und Phosphat wird von Ch. Cimerman, A. Alon und J. Mashall[1] eingehend beschrieben. — *Ausführung.* 15 ml Probelösung mit 5—15 mg Aluminium werden mit 5%igem

Ammoniak neutralisiert (Methylorange). Darauf werden 4 ml 0,1 n Salzsäure zugegeben und die Lösung wird in der Siedehitze mit kleinen Anteilen 0,05 m ÄDTA-Lösung so lange versetzt, bis alles Al, Fe und Cu komplex gebunden ist und ein geringer Überschuß an ÄDTA vorliegt. Auf diesen prüft man, indem man 1 Tropfen der Lösung auf der Tüpfelplatte mit 5—6 Tropfen Zinkdithizonatlösung (siehe unten) mischt. Ein Farbumschlag von Rot nach Grün zeigt freies ÄDTA an. Ein zu großer Überschuß an ÄDTA ist unbedingt zu vermeiden. Man kocht noch einige Minuten, um das Aluminium quantitativ komplex zu binden. Anschließend wird erneut mit Ammoniak neutralisiert. Nun setzt man 2 ml 0,01 m Zinksulfatlösung und so lange 0,1 n Salzsäure zu, bis die Farbe der Lösung von Gelb nach Orange umschlägt. Diese Lösung schickt man durch eine Austauschersäule (30×2 cm, Amberlite IR-120, Ammoniumform, Durchflußgeschwindigkeit etwa 8 ml/min). Dabei werden Ti, Mn, Ca und Mg gebunden, während die ÄDTA-Komplexe von Al, Fe und Cu quantitativ durchlaufen. Man wäscht mit Wasser nach, bis das Eluat 200—230 ml beträgt. Darauf werden 75 ml Isopropanol, 10 ml 10%ige Ammoniumacetatlösung und 1 ml 10%ige Triäthanolaminlösung zugegeben. Der p_H-Wert soll zwischen 6,7 und 7,3 liegen. Nach dem Abkühlen auf unter 10° C wird der noch verbliebene ÄDTA-Überschuß mit 0.01 m Zinksulfatlösung gegen Eriochromschwarz T (Blau → Rötlichviolett) zurücktitriert. Zur endgültigen Al-Bestimmung fügt man der alkoholhaltigen Lösung 1,5 g Natriumfluorid zu und hält 20 min nahe bei Siedetemperatur. Dabei wird nur eine dem Aluminium äquivalente Menge ÄDTA frei, die bei einer Temperatur unter 10° C mit 0,01 m Zinkchlorid- oder Zinksulfatlösung titriert wird. 1 ml 0,01 m Zinklösung entspricht 0,2697 mg Aluminium. Liegt in der Analyse nur Aluminium vor, dann erfolgt die Bestimmung einfach durch die Rücktitration des ÄDTA-Überschusses mit Zink unter den oben angegebenen Bedingungen. — Der Zeitbedarf für eine Einzelbestimmung beträgt 90—100 min. Die Werte sind genau. Chlorid, Sulfat, Acetat und Nitrat sind ohne Einfluß. Reduzierende Substanzen sowie Oxalat, Tartrat, Citrat, Pyrophosphat und Fluorid stören. Erstere werden mit Bromwasser oxydiert, letztere durch Abrauchen mit etwas konz. Schwefelsäure entfernt. Die maximal zulässigen Mengen an den genannten Elementen sind: 8 mg Fe, 3 mg Cu, 1 mg Ti, 20 mg Mn, Ca bzw. Mg und 40 mg P_2O_5.— *Zinkdithizonat.* A. 33 ml 0,2 m Salzsäure und 50 ml 0,2 m Kaliumhydrogenphthalat werden mit 100 ml Aceton, 3 ml Tetrachlorkohlenstoff und 0,5 ml 0,01 m Zinkchloridlösung gemischt. — B. 0,1 g Dithizon und 0,1 g Natriumdiäthyldithiocarbaminat werden mit 10 g Natriumchlorid innig zusammengerieben. Zum Gebrauch werden 15 mg B in 5 ml A gelöst. Die Lösung ist 1 Std haltbar.

[1] Talanta (London) **1**, 314—328 (1958). Inst. Technol., Haifa (Israel).
E. Bankmann

Yttriumoxalat. A. M. Feibush, K. Rowley und L. Gordon[1] haben auf Grund ausgedehnter Messungen unter Zuhilfenahme der radiochemischen Methode für das Löslichkeitsprodukt von Yttriumoxalat den Wert $5{,}34 \cdot 10^{-29}$ festgestellt. Aus den Messungen werden außerdem die Dissoziationskonstanten der Oxalatkomplexe berechnet und zwar von $[Y(C_2O_4)]^+$ ($K_1 = [Y^{3+}]\,[C_2O_4^{2-}]/[YC_2O_4^+] \cong 3 \cdot 10^7$), $[Y(C_2O_4)_2]^-$ ($K_2 = [Y^{3+}]\,[C_2O_4^{2-}]^2/[Y(C_2O_4)_2^-] \cong 8 \cdot 10^{-11}$) und $[Y(C_2O_4)_3]^{3-}$ ($K_3 = [Y^{3+}]\,[C_2O_4^{2-}]^3/[Y(C_2O_4)_3^{3-}] \cong 3{,}4 \cdot 10^{-12}$).

[1] Analyt. Chemistry **30**, 1610—1612 (1958). Brookhaven National Lab., Upton, L. I., N. Y. u. Univ. Syracuse, N. Y. (USA). A. Kurtenacker

Seltene Erden. Die *Mikrotitration aller dreiwertigen Seltenen Erden* (außer radioaktivem Promethium) mit ÄDTA und 1-(2-Pyridylazo)-2-naphthol (PAN) als Indicator wird von K. L. Cheng[1] beschrieben. — Zur *Ausführung* wird in einem

25 ml-Porzellantiegel die 0,001 m Lösung der Seltenen Erden mit einem geringen Überschuß an 0,001 m ÄDTA-Lösung (Titer gestellt gegen Kupfer oder Zink) oder an 0,001 m Diäthylentriaminpentaessigsäure (DTPA), die ebenso geeignet ist, sowie mit einigen Kristallen Natrium- oder Ammoniumacetat versetzt und mit verd. Essigsäure (1 + 1) oder Ammoniak (1 + 1) ein p_H-Wert zwischen 4 und 10 eingestellt. Nach der Zugabe von 1—2 Tropfen methanolischer 0,1%iger PAN-Lösung und 2—3 ml Methanol titriert man mit 0,001 m Kupfersulfatlösung bis zum Farbumschlag Gelb-Rötlichbraun den ÄDTA-Überschuß zurück. Der Reagentienblindwert muß bestimmt werden. Bei p_H-Werten unter 3 erhält man keinen scharfen Endpunkt. Die Cer(IV)-titration (p_H 5—6) liefert unter diesen Bedingungen ungenaue Werte; durch Reduktion des Ce(IV) mit Ascorbinsäure ist es dagegen gut bestimmbar (ein Überschuß an Ascorbinsäure stört nicht). Der Versuch, gewisse Seltene Erden bei der Titration von Erdengemischen mit Kupferron zu maskieren, war ohne Erfolg.

[1] Chemist-Analyst **47**, 93—94 (1958). Kelsey-Hayes Co., Utica, N. Y. (USA).
E. Bankmann

Beim Studium der Mitfällungserscheinungen in einigen binären Systemen von Oxalaten der Seltenen Erden (SE) untersuchen A. M. Feibush, K. Rowley und L. Gordon[1] auf Grund von Modellvorstellungen über vorliegende Gleichgewichte den funktionellen Zusammenhang zwischen dem Verteilungskoeffizienten λ der Doerner-Hoskins-Gleichung[2] und den Löslichkeiten der kopräcipitierenden Verbindungen. Bei den Oxalaten der SE müßte λ der Quadratwurzel aus dem Verhältnis der Löslichkeitsprodukte proportional sein. In den untersuchten Systemen *Neodym-Cer*, *Yttrium-Cer* und *Ytterbium-Neodym* gilt die Doerner-Hoskins-Beziehung:

$$\lambda = \log \frac{[\text{Spur}]_{\text{Anf.}}}{[\text{Spur}]_{\text{Ende}}} \Big/ \frac{[\text{Träger}]_{\text{Anf.}}}{[\text{Träger}]_{\text{Ende}}},$$

da λ in dem gesamten Fällungsbereich von 0—100% der jeweiligen Wirtskomponente konstant ist. Selbst bei der Veränderung des Molverhältnisses der Zusammensetzung im System Nd-Ce um den Faktor 10^6 bleibt λ konstant. Allerdings wird kein Zusammenhang zwischen λ und dem Quotienten der Löslichkeitsprodukte gefunden, das Gleichgewichtsmodell somit widerlegt. Es scheint vielmehr so zu sein, daß λ in viel stärkerem Maße von der Kinetik des Fällungsvorgangs als von den Löslichkeiten bestimmt ist. Für Einzelheiten der physikochemisch-mathematischen Deduktionen sei auf das Original verwiesen. Die Fällungen erfolgen aus homogener Lösung mit Hilfe von Dimethyloxalat. Die Fällungsgeschwindigkeit ist so gewählt, daß nach 4 Std die Fällung beginnt und dann etwa 0,8 mg der SE je Std niedergeschlagen werden. Die jeweiligen Konzentrationen der SE sind radiochemisch, Cer daneben auch spektrophotometrisch bestimmt worden.

[1] Analyt. Chemistry **30**, 1605—1609 (1958). Univ. Syracuse, N. Y. (USA). — [2] Doerner, H., u. W. Hoskins: J. Amer. chem. Soc. **47**, 662 (1925); vgl. diese Z. **98**, 206 (1934).
E. Bankmann

Die quantitative, photometrische Bestimmung der Seltenen Erden (S. E.) einschließlich Yttrium gelingt nach den Angaben von J. S. Fritz, M. J. Richard und W. J. Lane[1] mit *3-(2-Arsonophenylazo)-4,5-dihydroxy-2,7-naphthalindisulfonsäure (Arsenazo)*. Zur Probelösung mit einem S. E.-Gehalt von $2{,}5 \cdot 10^{-4}$ bis $1 \cdot 10^{-3}$ Millimol gibt man 2 ml einer sorgfältig gereinigten 0,001 m Reagenslösung und 5 ml Triäthanolaminpuffer (1 m Triäthanolamin + 0,5 m Salpetersäure [1:1]) bzw. 4 Tropfen Pyridin, verdünnt auf etwa 40 ml, stellt den p_H-Wert auf 8,0 ein und füllt auf 50 ml auf. Gemessen wird in 1 cm-Küvetten bei 570 mμ gegen einen Blindansatz. Bei Anwesenheit von Aluminium versetzt man vor der Reagenszugabe mit

10 ml 0,1 m Sulfosalicylsäurelösung. In Gegenwart von Calcium und/oder Magnesium fügt man 10 ml 1 m Natriumacetatlösung zu und arbeitet bei p_H 5 anstatt bei p_H 8. Die Methode ist sehr empfindlich und erlaubt die Bestimmung kleinster Mengen an Seltenen Erden. Die Molarextinktion ε aller untersuchten S. E.-Arsenazo-Komplexe (1 : 1) beträgt rund 29000 (der Wert für La ist etwas kleiner). Es wird ein einfaches, exaktes Verfahren zur Bestimmung von ε angegeben. Die p_H-Abhängigkeit der Spektren der violetten Komplexe ist im schwach alkalischen Gebiet relativ gering. Die Selektivität der Methode ist groß, da sich viele störende Elemente bis zum 100fachen Überschuß durch Elektrolyse an der Quecksilberkathode (Dyna-Cath der Firma Eberbach Corp., Ann Arbor, Mich.; 12 Ampere, 3 Tropfen konz. Perchlorsäure als Elektrolyt, 10—30 min) leicht entfernen lassen. Ag, As, Au, Bi, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Ga, Ge, Hg, In, Ir, Mo, Ni, Os, Pd, Pt, Re, Rh, Sn, Tl und Zn werden quantitativ abgeschieden; Al, Ca, Mg, S.E., Th, U, Y und Zr bleiben in Lösung. Uran läßt sich nach Zusatz von Sulfosalicylsäure gut mit Diäthyldithiocarbaminat in Isoamylalkohol-Benzol bei p_H 6 extrahieren. Die Störung durch Aluminium läßt sich mit Sulfosalicylsäure beheben, dagegen ist der störende Einfluß von Th, Zr und Ti sowie von Fluorid, Phosphat und einigen anderen Anionen nicht zu vermeiden.

[1] Analyt. Chemistry **30**, 1776—1779 (1958) State College, Ames, Iowa (USA).
E. Bankmann

J. Doležal und J. Novák[1] haben frühere Versuche über das *polarographische Verhalten des 3- und 4-wertigen Cers in Alkalicarbonatlösungen*[2] fortgesetzt und besonders die anodische Stufe in Betracht gezogen, die sich in inerter Atmosphäre entwickelt und die der Oxydation des Komplexes $[Ce(CO_3)_2]^-$ zugehört. Die Stufenhöhe ist in Lösungen, die in bezug auf K_2CO_3 konzentrierter als 1 m sind, im Bereich von $5 \cdot 10^{-3}$ m bis 10^{-4} m Ce^{3+} eine lineare Funktion der Ce-Konzentration. Viele Kationen stören aber in der Carbonatlösung die Bestimmung von Cer dadurch, daß sie als Niederschläge ausfallen, die Ce adsorbieren, oder dadurch, daß sie selbst Reduktions- oder Oxydationsstufen bilden. Von den untersuchten Komplexbildnern zur Beseitigung dieser Störungen bewährt sich Alkalitartrat am besten. In einem Milieu von 2 m K_2CO_3 und 0,1 m bis 1 m Kaliumnatriumtartrat bilden 3- und 4wertiges Cer gut meßbare anodische bzw. kathodische Stufen, deren Höhe der Konzentration proportional ist. In 2 m K_2CO_3- und 1 m $KNaC_4H_4O_6$-Lösung liegen die Halbstufenpotentiale ähnlich wie in der Carbonatlösung allein für die anodische Stufe bei — 0,162 V, für die kathodische Stufe bei — 0,165 V (gemessen gegen die gesätt. Kalomelelektrode). Man kann in dem angegebenen Grundelektrolyt mit ausreichender Genauigkeit bestimmen 1% Cer in Eisen oder Zink, 3% Cer in Aluminium, 5% Cer in Vanadium oder Nickel. Bi, Cr^{III}, Ti, Pb, Cd, Mg, Mo, W stören auch in großem Überschuß nicht wesentlich. Mit der Methode der Standardzusätze können noch 0,1% Cer in Thorium und Uran, 0,5% Cer in Yttrium, 5% Cer in Lanthan und Scandium bestimmt werden. Pr, Nd, Sm, Gd, Er stören nicht. — *Cerbestimmung in Auermetall.* Man laugt 5 g Probe (mit 0,1—1% Cer) 3—5mal mit je 40 ml kochendem Wasser aus, das mit 1 ml Salpetersäure (1 : 1) angesäuert worden ist. Der zurückbleibende Metallschwamm wird gewaschen und ausgedrückt. Nach Eindampfen des Filtrates auf etwa 20 ml bringt man mit 1 m Kalilauge auf p_H 3 und füllt mit Wasser auf 50 ml auf. Je 10 ml der Lösung werden in zwei 25 ml-Meßkolben gebracht, einem fügt man Standardlösung (2 mg Ce) zu, macht beide sauerstofffrei und gibt unmittelbar vor dem Polarographieren 5 ml gesätt. Seignettesalzlösung und 8 ml gesätt. K_2CO_3-Lösung zu (beide Lösungen sauerstofffrei). Man füllt mit Wasser zur Marke auf, leitet 5 min Stickstoff durch und polarographiert von + 0,1 V an mit anodisch-kathodischer Polarisation. — *Cerbestimmung in Cermetall, in Abfällen nach der Elektrolyse und in Legierungen mit Th-, Al-, Mg-*

Gehalten. Man löst 0,5—1 g Probe (mit etwa 5% Ce) in einem warmen Säuregemisch von 6 ml konz. Salpetersäure + 2 ml konz. Salzsäure + 12 ml Wasser, verdampft zur Trockne und nimmt mit 1 ml Salpetersäure (1:2) und 30 ml Wasser auf. Die weitere Behandlung (p_H-Einstellung mit 1 m Kalilauge usw.) ist die gleiche wie oben, nur wird Standardlösung mit 14,0 mg Ce (bei 5% Cergehalt der Probe) zugefügt. — *Cerbestimmung im Monazitsand.* 0,5 g der fein gepulverten Probe werden mit 5 g Natriumperoxyd geschmolzen, die Schmelze wird mit Wasser ausgelaugt und der Rückstand mit 0,5—1 g NaOH und 5—8 g Natriumperoxyd noch einmal geschmolzen. Nach dem Auslaugen mit Wasser, Abfiltrieren und Waschen mit 20 ml 0,1 m KOH-Lösung löst man den Rückstand in 20 ml Salpetersäure (1:4). Die Lösung wird mit 3 Tropfen 30%igem Wasserstoffperoxyd bis zum Verschwinden der Gelbfärbung erhitzt und im 100 ml-Meßkolben mit 1 m Kalilauge bis zum bleibenden Niederschlag versetzt, den man in 1 Tr. Salpetersäure wieder löst. Man füllt mit Wasser zur Marke auf und benutzt 5 ml zur Cerbestimmung. Der Standardzusatz beträgt etwa 0,6 ml 0,1 m Cer(III)-lösung.

[1] Chem. Listy **52**, 2060—2065 (1958) [Tschechisch]. Univ. Prag (ČSR). — [2] Doležal, J., u. J. Novák: Chem. Listy **52**, 582—588 (1958) [Tschechisch]. A. Kurtenacker

Thorium. S.K. Datta[1] empfiehlt den Azofarbstoff *2-(4-Carboxy-3-hydroxyphenylazo)-1,8-dihydroxy-naphthalin-3,6-disulfonsäure* für die spektrophotometrische Bestimmung von *Thorium* insbesondere in *Monazit* und *Schwarzsand-Extrakten.* — *Arbeitsweise.* Zu einer 10 ml-Probe mit 0,05—0,40 mg Th wird 1 ml 0,1%ige wäßrige Lösung des Natriumsalzes des Farbstoffes gegeben und auf nicht ganz 25 ml verdünnt. Dann wird der p_H-Wert mit 0,01 n Salz- oder Salpetersäure oder Natronlauge auf 2,5 eingestellt und die Lösung auf 25 ml gebracht. Man mißt die Absorption bei 580 mμ in 1 cm-Küvetten bei einer Spaltbreite für maximale Empfindlichkeit (Beckman-Modell DU) gegen einen Blindansatz. Folgende Ionen stören: Zr^{4+}, Fe^{3+}, Au^{3+} Ce^{4+}, PO_4^{3-}, F^-. Eisen(III) kann durch Reduktion mit Ascorbinsäure ausgeschaltet werden. Cu^{2+}, Hg^{2+}, Fe^{2+}, Al^{3+}, Ca^{2+}, Ba^{2+}, Ni^{2+}, Co^{2+}, Ce^{3+}, La^{3+}, Ti^{4+}, UO_2^{2+} stören nicht, Sn^{2+} bewirkt ein geringes Ausbleiben der Färbung. — Zur spektrophotometrischen Bestimmung von *Thorium in Monazit und Schwarzsand* werden diese zuvor nach den Methoden von B. R. L. Rao und S. V. R. Rao[2] bzw. nach C. V. Banks und Mitarb.[3] extrahiert.

[1] Analyt. Chemistry **30**, 1653—1656 (1958). Government College, Darjeeling (Indien). — [2] J. Indian chem. Soc. **27**, 457 (1950). — [3] Banks, Ch. V., u. C. H. Byrd: Analyt. Chemistry **25**, 416 (1953); vgl. diese Z. **144**, 227 (1955). — Banks, Ch. V., D. W. Klingman u. C. H. Byrd: Analyt. Chemistry **25**, 992 (1953); vgl. diese Z. **144**, 228 (1955). R. Fresenius

Die Zusammensetzung des Thoriumkomplexes mit dem Reagens *1-(o-Arsonophenylazo)-2-naphthol-3,6-disulfonsäure* (Thoron, Thorin, Thoronol, Naphtharson, APANS) ist bisher strittig. A. R. Palmer[1] hat deshalb neue spektrophotometrische Untersuchungen nach verschiedenen Methoden durchgeführt, die die von J. Clinch[2] festgestellte Zusammensetzung: 1 Th:2 APANS bestätigen. Die Stabilitätskonstante des Komplexes ergibt sich aus den Messungen zu $K = (1{,}4 \pm 0{,}1) \cdot 10^{10}$.

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **19**, 458—461 (1958). Australian Atomic Energy Comm. Res. Labs., Sydney (Australien). — [2] Anal. chim. Acta **14**, 162 (1956); vgl. diese Z. **153**, 205 (1956). A. Kurtenacker

Die Trennung des UX_1 (Thorium-Isotop 234) von Uran durch Anionenaustausch beschreibt Ying-Mao Chen[1] für die Zwecke der Radiochemie, sie kann aber wohl auch entsprechend für analytische Bedürfnisse verwendet werden. UX_1 wird von

Amberlite IRA 400 in Nitratform als anionischer Nitratokomplex gebunden, wenn eine Lösung von Uranylnitrat in mindestens 7,5 n Salpetersäure durch die Säule läuft. Die Uranylionen werden durch die gleiche Säure ausgewaschen, und UX_1 wird dann durch Wasser eluiert. Bei der angewendeten Säurekonzentration werden bis zu 94% des UX_1 gefunden. Phosphat und Jodat setzen die Ausbeute an UX_1 etwas herab.

[1] J. Chin. chem. Soc., Ser. II, **4**, 47—55 (1957). R. Klement

Uran. *Zur gravimetrischen Bestimmung von Uran* bei Gegenwart zahlreicher anderer Ionen empfehlen A. K. Majumdar und J. B. Ray Chowdhury[1] die *Fällung mit Kupferron* unter Verwendung von ÄDTA als Maskierungsmittel. — *Arbeitsweise.* Die Probelösung mit etwa 25—50 mg U_3O_8 (als Uranylnitrat) wird mit einem Überschuß (etwa der 10—15fachen Menge) an ÄDTA versetzt, mit 20%iger Ammoniumacetatlösung auf p_H 6—7 eingestellt, mit Wasser auf 250—300 ml verdünnt und auf etwa 10° C abgekühlt. Man läßt tropfenweise unter ständigem Rühren 5%ige wäßrige Kupferronlösung zufließen, bis keine weitere Fällung mehr zu beobachten ist. Der erhaltene Niederschlag wird abfiltriert, mit kaltem, kupferronhaltigem Wasser gewaschen, getrocknet und bis zur Gewichtskonstanz geglüht. Beleganalysen zeigen gute Übereinstimmung mit den erwarteten Werten. Das beschriebene Verfahren eignet sich zur quantitativen Abtrennung des Urans von den Alkali- und Erdalkalimetallen, den Seltenen Erden, Bi^{3+}, Cu^{2+}, Fe^{3+}, Cr^{3+}, Al^{3+}, Th^{4+}, Cd^{2+}, Pb^{2+}, Zn^{2+}, Mn^{2+}, Ni^{2+}, Co^{2+}, VO_3^-, MoO_4^{2-} und WO_4^{2-}. Störend wirken Ti, Be, Sn, Sb, As und Phosphat.

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **19**, 576—577 (1958). Jadavpur Univ., Calcutta (Indien). K. Machner

I. I. M. Elbeih und M. A. Abou-Elnaga[1] beschreiben für Uran eine neue *Äthylendiamintetraessigsäure-Dihydrat-Titrationsmethode* mit visuell zu bestimmendem Endpunkt. Der Titration geht die früher beschriebene papierchromatographische Abtrennung[2] voraus. — *Arbeitsweise.* Das uranhaltige, aus dem Papierchromatogramm ausgeschnittene Stück wird in einem Erlenmeyer-Kolben mit 15 ml Wasser, 1 ml Eisessig und 5 ml 0,00100 m ÄDTA-Lösung 10 min gekocht. Man fügt 0,2 g Ascorbinsäure zu und kocht wiederum 10 min. Nach dem Abkühlen auf 30° C werden 2—3 Tr. Xylenolorange-Indicator (0,2 g 100 ml Wasser) zugegeben und die Lösung sofort mit 0,001 m Thoriumnitratlösung (5.5222 g Thoriumnitrattetrahydrat in wenig 2 m Salpetersäure gelöst und mit Wasser zu 1 l verdünnt) titriert, bis die Farbe von rein Gelb nach Rot umschlägt. Nach Abzug des Blindwertes, der ohne Uran auf die gleiche Weise gewonnen wird, erhält man den Urangehalt der Probe. Vorschriften für die Vorbehandlung der Proben und für die Bearbeitung von Eisen mit hohem und niedrigem Urangehalt werden mitgeteilt.

[1] Chemist-Analyst **47**, 92—93 (1958). Univ. Kairo, Giza (Ägypten). — [2] Elbeih, I. I. M., u. M. A. Abou-Elnaga: Chemist-Analyst **47**, 35 (1958); vgl. diese Z. **168**, 57 (1959). D. Jentzsch

Ein Verfahren zur colorimetrischen Mikrobestimmung von Uran mit Ammoniumaurintricarboxylat (Aluminon) beschreiben A. K. Mukherji und A. K. Dey[1]. Das Reagens bildet mit Uranylionen einen gefärbten Chelatkomplex, dessen Absorption bei 540 mμ gemessen werden kann. Das Beersche Gesetz ist im Bereich von 10 ppm—270 ppm erfüllt. Grenzkonzentrationen für störende Fremdionen sind angegeben. In allen Konzentrationen stören Cu^{2+}, Fe^{2+}, Fe^{3+}, Al^{3+}, Be^{2+}, Ce^{3+}, Ce^{4+}, Th^{4+} und Zr^{4+}. — *Ausführung.* Die von störenden Ionen befreite Lösung, deren p_H-Wert 5,5 ± 0,5 betragen soll, wird mit einer frisch zubereiteten, wäßrigen Aluminonlösung versetzt. Der Reagensüberschuß soll etwa 50fach molar sein.

Nach 15 min Stehen bei 20—30°C wird die Absorption bei 540 mμ im Spektralphotometer oder im Colorimeter mit Grünfilter gemessen. Die Genauigkeit der Bestimmung beträgt etwa ± 2%.

[1] Mikrochim. Acta (Wien) **1958**, 736—743. Univ. Allahabad (Indien).

H. Zimmer

Zur colorimetrischen Bestimmung von Uran (VI) extrahieren Ch. A. Horton und J. C. White[1] die salpetersaure Lösung mit einer 0,1 m Lösung von Tri-n-octylphosphinoxyd in Cyclohexan und führen das Uran mit alkoholischen Lösungen von *Dibenzoylmethan und Pyridin* in eine gelbe Komplexverbindung über. 20—3000 μg können mit einer Genauigkeit von 2% ermittelt werden. Gegenüber ähnlichen Methoden hat das Verfahren die Vorzüge, daß die Säurekonzentration nicht sehr exakt eingestellt werden muß, daß Salzzusätze und Waschen der organischen Phase nicht notwendig sind und daß sich eine Rückführung des Urans in die wäßrige Phase erübrigt. – *Ausführung.* Man versetzt 0,5—8 ml der Probe mit einem Urangehalt von 15—2500 μg mit so viel Natronlauge, Salpetersäure oder Natriumnitrat, daß die Lösung 1—3 n an H^+-Ionen und 2—4 m an Nitrationen ist. Fe^{III}, Cr^{VI} und V^V reduziert man mit 2 m Hydroxylammoniumsulfatlösung oder einer 10%igen Natriumhydrogensulfitlösung und kocht das überschüssige SO_2 weg. Enthält die Probe Ti, Th, Hf, Zr oder Fe^{III}, aber nur Spuren von Al, so gibt man 1 m Kaliumfluoridlösung hinzu. Fluoride und Phosphate maskiert man mit Aluminiumnitrat. Dann schüttelt man 10 min mit 5 ml (bei einem Urangehalt über 1400 μg mit 10 ml) einer 0,1 m Lösung von Tri-n-octylphosphinoxyd in Cyclohexan, bringt 1—3 ml der organischen Phase in einen 10- oder 25 ml-Meßkolben (die Mengen sollten so sein, daß nach dem Verdünnen die Konzentration 0,5—10 μg U/ml beträgt), versetzt mit 1 ml (bzw. 2,5 ml beim 25 ml-Meßkolben) einer 50%igen alkoholischen Lösung von Pyridin und 2 ml (5 ml) einer 1%igen Lösung von Dibenzoylmethan in Äthanol und füllt mit 95%igem Alkohol zur Marke auf. Frühestens nach 5 min mißt man die Extinktion in einer 1 cm-Zelle bei 405 mμ (bei mit Kaliumfluorid behandelten Proben auch bei 416 mμ). Die Werte entnimmt man einer Eichkurve. Mit den Reagentien wird ein Blindwert ermittelt. — Für Flüssigkeitsmengen bis zu 12 ml wird ein geeignetes Extraktionsgefäß beschrieben.

[1] Analyt. Chem. **30**, 1779—1784 (1958). Oak Ridge Nat. Lab., Oak Ridge, Tenn. (USA).

G. Denk

Eine photometrische Methode zur Bestimmung von Uran mit 1-(2-Pyridylazo)-naphthol als Farbreagens beschreiben H. H. Gill, R. F. Rolf und G. W. Armstrong[1]. Die Farbreaktion wird bei *Gegenwart von Pyridin* durchgeführt, nachdem das Uran vorher unter geeigneten Extraktionsbedingungen von allen störenden Ionen abgetrennt worden ist. — *Arbeitsweise.* Ein aliquoter Teil (1—10 ml) der Probelösung mit 40—400 μg Uran (als Uranylnitrat) wird in einem 125 ml-Scheidetrichter mit 0,2 g Kaliumfluorid und zur Maskierung von Zirkonium, Wismut und Mangan(II) mit 0,2 g ÄDTA versetzt. Bei Gegenwart von Cer(IV) wird außerdem noch 1 ml 0,1 n schwefelsaure Eisen(II)-sulfatlösung hinzugefügt (zur Reduktion des Cers). Man schüttelt, bis sich alles Reagens gelöst hat, verdünnt (falls erforderlich) mit Wasser auf 10 ml und versetzt mit Ammoniak (1 + 1) oder Salpetersäure (1 + 1), bis zum Farbumschlag von Methylorange oder (bei Gegenwart von Eisen und Aluminium) bis ein bleibender Niederschlag erhalten wird. Anschließend werden noch 20 ml Aluminiumnitratlösung hinzugefügt. [1800 g $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ in 920 ml Wasser; 20 ml dieser Lösung sollen nach Zugabe von 10 ml dest. Wasser p_H 0,0—0,3 anzeigen]. Man schüttelt das Gemisch zur Extraktion des Urans 2 min mit 10 ml einer Mischung aus 10 ml Tri-n-butylphosphat und 100 ml Chloroform, filtriert die organische Schicht über Adsorptionswatte in einen 25 ml-Meßkolben,

wiederholt die Extraktion noch einmal mit 5 ml der Tributylphosphat-Chloroformlösung und wäscht danach die wäßrige Phase mit 3 ml Chloroform. Die vereinigten Extrakte werden mit 5,0 ml einer 0,05%igen Lösung von 1,2-Pyridylazo-2-naphthol in wasserfreiem Methanol und 0,5 ml Pyridin versetzt und mit Chloroform zur Marke aufgefüllt. Nach 15 min mißt man die Extinktion bei 560 mμ unter Verwendung von 1 cm-Küvetten.Ein Blindversuch wird entsprechend durchgeführt. An Hand einer Eichkurve wird ausgewertet. Im angegebenen Konzentrationsbereich folgt die Kurve dem Beerschen Gesetz. — Bei *Gegenwart von Thorium* versetzt man die salpetersaure Probelösung (sie soll 2 ml konz. Salpetersäure/100 ml enthalten) mit 5 ml gesätt. Oxalsäurelösung, erhitzt zum Sieden, kühlt ab, füllt in einem 50 oder 100 ml-Meßkolben mit Wasser zur Marke auf und zentrifugiert. Ein aliquoter Teil (1—10 ml) der nun erhaltenen klaren Lösung mit nicht mehr als 400 μg Uran wird wie oben angegeben weiterbehandelt. Das beschriebene Verfahren eignet sich zur Bestimmung von Uran in wäßrigen Lösungen, organischen Extrakten, Legierungen und Erzen. Die Proben werden wie folgt vorbereitet: *Erze.* 0,5—2,0 g der feingemahlenen Probe werden mit einem Gemisch aus 15 ml konz. Salzsäure und 5 ml konz. Salpetersäure aufgeschlossen. Man verdünnt mit Wasser auf etwa 50 ml, filtriert, verascht das Filter, schmelzt den unlöslichen Rückstand mit 4—8 g Natriumcarbonat, löst die Schmelze in verd. Salpetersäure, filtriert, kocht die vereinigten Filtrate etwa 10—15 min, kühlt ab und füllt im 100 ml-Meßkolben zur Marke auf. — *Legierungen.* Die Einwaage (sie soll 0,2—2,0 mg Uran enthalten) wird mit 10 ml Wasser befeuchtet und unter Erhitzen in 10—20 ml eines Gemisches aus gleichen Teilen konz. Salzsäure und konz. Salpetersäure gelöst. Die Lösung wird auf ein Volumen von 20—30 ml eingedampft und nach dem Abkühlen in einem 50- oder 100 ml-Meßkolben mit Wasser zur Marke aufgefüllt. — *Organische Extrakte.* 5—10 ml der Probe werden in einem 250 ml-Erlenmeyer-Kolben mit 5 ml konz. Schwefelsäure etwa 10 min erhitzt (Heizplatte). Man läßt abkühlen, gibt 10 ml konz. Salpetersäure zu, verdampft bis zum Auftreten dichter Schwefelsäurenebel und erhitzt unter weiterer Zugabe von konz. Salpetersäure, bis eine klare, gelbbraune Lösung erhalten wird. Diese Lösung wird zur vollständigen Zersetzung der organischen Substanz mit 10 ml konz. Salpetersäure und 1 ml 70%iger Perchlorsäure versetzt und erneut bis zum Auftreten dichter Schwefelsäurenebel eingedampft (der Eindampfrückstand soll keine bräunliche Verfärbung mehr zeigen, andernfalls muß der HNO_3-$HClO_4$-Aufschluß noch einmal wiederholt werden). Man läßt abkühlen, spült quantitativ in einen Meßkolben und füllt mit Wasser zur Marke auf. — *Wäßrige Lösungen* können ohne weitere Vorbereitung zur Analyse verwendet werden, wenn das Uran in der 6wertigen Form vorliegt und die Lösung gegen Methylorange sauer reagiert. Andernfalls erhitzt man zur Oxydation mit 5 ml Salpetersäure und 15 ml Salzsäure zum Sieden. — Die erhaltenen Werte zeigen in jedem Falle gute Übereinstimmung mit den Ergebnissen von Vergleichsanalysen, die nach einem fluorimetrischen Verfahren durchgeführt worden sind. Der Fehler der Methode ist mit ±2% angegeben.

[1] Analyt. Chemistry **30**, 1788—1792 (1958). Dow Chem. Co., Midland, Mich. (USA). K. Machner

In den Versuchen über die Extraktion von Uran mit Tributylphosphat und die Bestimmung mit Morin stellen A. Kiss und Gy. Almássy[1] fest, daß Tributylphosphat (TBP) Uran durch einmaliges Ausschütteln praktisch vollständig extrahiert, wenn die Lösung an Salpetersäure 0,1 m und an Ammoniumnitrat 6 m ist. Um anschließend die Morin-Methode von Gy. Almássy, Z. Nagy und J. Straub[2] anwenden zu können, muß das Uran aus der organischen Phase in wäßrige Lösung übergeführt werden. Diese Reextraktion ist mit 0,2 m Ammoniumcarbonatlösung

leicht ausführbar, da aber TBP in Wasser nicht unlöslich ist, ist zur Aufnahme des Eindampfrückstandes der wäßrigen Lösung ein organisches Lösungsmittel nötig. Hierzu eignet sich Alkohol. Zum Maskieren mitextrahierter Fremdionen wird ÄDTA und zum Ansäuern der Lösung Salzsäure verwendet. Es wird der Einfluß verschiedener Mengen Alkohol, ÄDTA, Salzsäure und Ammoniumnitrat auf die Extinktion der durch den Morinkomplex gefärbten Lösung untersucht und auf Grund der beobachteten optimalen Verhältnisse wird folgendes *Verfahren* angegeben: Die nur Nitrate enthaltende Versuchslösung wird auf dem Wasserbad eingetrocknet, in 0,18 ml konz. Salpetersäure gelöst und in einen 100 ml-Scheidetrichter gespült. Das Volumen der Lösung wird mit Wasser auf 17 ml ergänzt; es wächst durch Auflösen von 12 g Ammoniumnitrat auf 25 ml. Diese Lösung wird mit 25 ml TBP-Lösung (24 Vol. TBP und 76 Vol. Benzin) 3 min geschüttelt. Nach Trennung der Schichten wird die wäßrige Phase abgelassen, die Benzinlösung mit 25 ml 0,2 m Ammoniumcarbonatlösung geschüttelt und die Extraktion mit 5 ml Ammoniumcarbonatlösung wiederholt. Die Lösung wird eingetrocknet, der Rückstand mit 15 ml Alkohol in einen 25 ml-Meßkolben gespült und die Schale mit 1 ml Wasser nachgewaschen. Nach Zugabe von 2 ml 0,1 n Salzsäure, 0,5 ml 1,5%iger ÄDTA-Lösung, 3 ml 50%iger Ammoniumnitratlösung und 1 ml 0,33%iger Morinlösung wird mit Wasser aufgefüllt und die Extinktion der Lösung nach 10—15 min im Pulfrich-Photometer, Filter S 43, in 5 cm-Schicht, gegen eine Blindprobe gemessen. Die Lichtabsorption folgt dem Lambert-Beerschen Gesetz und die Eichlinie ist bis 400 μg/25 ml eine Gerade. Von Fremdionen stören nicht: bis 300 μg Fe, Ca, Mg, V; 200 μg Al, Sn; 100 μg Mo, Th; 20 μg Zr.

[1] Magyar. Kémiai Folyóirat **64**, 332—336 (1958) [Ungarisch]. (Mit dtsch. Zus.fass.) Zentralforsch. Inst. für Physik, Atomreaktor, Budapest (Ungarn). — [2] Acta chim. Acad. Sci. hung. **7**, 317 (1955); vgl. diese Z. **152**, 364 (1956).

J. Plank

Die Trennung des Urans von Wismut[1] *durch Anionenaustausch* ist nach G. Banerjee und A. H. A. Heyn[2] in schwefelsaurer Lösung dadurch möglich, daß das komplexe Uranylsulfat-Anion $[UO_2(SO_4)_3]^{4-}$ von einem Anionenaustauscher unter passenden Bedingungen quantitativ gebunden wird, während das Wismut(III)-kation vollständig durchläuft. Das Uran wird durch Perchlorsäure eluiert. Das Verfahren gestattet die Abtrennung von Mikromengen Uran von Wismut in den U-Bi-Legierungen, die als Brenner in Reaktoren dienen. — *Arbeitsvorschrift.* 50 bzw. 200 mg der Wismut-Uranlegierung mit etwa 50—1000 μg Uran werden in einem 150 ml-Becherglas mit 2 bzw. 5 ml konz. Schwefelsäure über einer Bunsenflamme langsam erhitzt, bis ein rein weißer Rückstand erzielt ist. Der Becher wird dann in Eis gekühlt und die weiße Masse in 65 ml Wasser gelöst. Durch tropfenweisen Zusatz von 50%iger Natronlauge wird der p_H-Wert der Lösung auf 1—1,5 eingestellt. Dann füllt man auf 100 ml auf. Diese Lösung wird durch den Anionenaustauscher mit einer Geschwindigkeit von 2 ml/min geschickt. Man spült das Becherglas bis zum Verschwinden der Wismut-Reaktion mit Jodid mit verd. Schwefelsäure (p_H 1—1,5) und dann 2mal mit je 10 ml Wasser aus. Nach dem Durchlaufen dieser Waschflüssigkeiten wird das Uran mit 40 ml Perchlorsäure (1 : 10[?]) eluiert. In der fast zur Trockne eingedampften und mit Wasser aufgenommenen Lösung wird das Uran spektralphotometrisch nach dem Verfahren mit Natronlauge/Wasserstoffperoxyd bestimmt. — Man benutzt für jede Bestimmung 5 ml Dowex 1-X10 (100—200 mesh) in Sulfatform. Für kleinere Uranmengen als 50 μg wird weniger Austauscher und weniger Perchlorsäure verwendet. — Wenn mehr als 200 mg Legierung verarbeitet werden müssen, so dürfen nicht weniger als 5 ml konz. Schwefelsäure in 100 ml Lösung angewendet werden, um

Hydrolyse des Wismutsalzes zu vermeiden. Es darf auch nicht länger als 2 Std dauern, bis die vorbereitete Lösung auf den Austauscher gegeben wird. — Der Fehler in bezug auf Uran ist nicht größer als etwa -1%.

[1] Siehe auch MILNER, G. W. C., u. J. H. NUNN: Anal. chim. Acta (Amsterdam) **17**, 494 (1957); vgl. diese Z. **163**, 149 (1958). — [2] Analyt. Chemistry **30**, 1795—1797 (1958). Univ. Boston, Mass. (USA). R. KLEMENT

Plutonium. E. N. SLOTH und M. H. STUDIER[1] bestimmen mit Hilfe der Kernemulsionstechnik das *Isotopenverhältnis* der Plutoniumisotope $^{240}Pu/^{239}Pu$ in Submikrogrammengen von Plutonium. Die Methode beruht auf der Tatsache, daß vom ^{239}Pu 11% und vom ^{240}Pu 24% der α-Teilchen mit Elektronen koinzidieren, die durch Paarbildung aus der γ-Strahlung entstehen. Es entsprechen somit in einer Mischung dieser zwei Isotopen 11% bzw. 24% der α-Elektronenkoinzidenzen einer ^{240}Pu Konzentration von 0 bzw. 100%. Trotz einfachstem apparativen Aufwand (Photoplatte) läßt sich wegen geringer Fremdeinflüsse (Untergrund, Interferenzen) bei Gehalten von $3—5\%$ ^{240}Pu eine Meßgenauigkeit von $40—30\%$ erzielen. — *Ausführung.* Zwei Stammlösungen mit je 100 Mol-$\%$ ^{239}Pu und 88 Mol-$\%$ ^{240}Pu wurden von Fremdaktivitäten nach der Lanthan-Fluorid-Methode gereinigt, mit 0,2 m 2-Thenoyltrifluoraceton in Benzol extrahiert, das Plutonium mit konz. Salpetersäure von der organischen Phase abgezogen[2] und aliquote Teile jeder Lösung zu Stammlösungen mit je 10 und 20 Mol-$\%$ ^{240}Pu vereinigt. — Ilford G-5 Kern-Emulsionsplatten ($2{,}5 \times 7{,}5 \times 0{,}15$ cm mit einer 100 μ dicken Schicht) wurden nach 2—6wöchiger Lagerung (Untergrund!) emulsionsseitig mit einer gefetteten Lucite-Platte ($2{,}5 \times 5 \times 0{,}64$ cm mit einem Loch von 1,3 cm $\varnothing$) abgedeckt und die belichtete Emulsion mit einem Leitz-Ortholux-Binokular-Mikroskop ausgemessen. Zum Vergleich der Isotopenmessungen diente ein 60° Massenspektrometer mit Thermionenquelle. — *Aufgeben der Probe.* Von den Pu-Stammlösungen wurden Lösungen hergestellt mit einer α-Zerfallsrate von etwa 2/min je 100 μl 0,01 n Ammoniumacetatlösung (p_H 5—6) und dann 200—300 μl durch das Loch in der Lucite-Platte auf die Emulsion gebracht. Durch Absorption der Lösung in der Emulsion entstanden nach 3—5tägiger Belichtung 3—4 Spuren je Gesichtsfeld. — *Entwicklung der Platte* (alle Lösungen bei 20° C). Eintauchen der Emulsion in 0,1 n Natriumcarbonatlösung (20 min), Entwickeln im 1 : 6 verdünnten Eastman-Kodak D-19 Entwickler (50 min), Spülen in Wasser (5 min), Fixieren im Eastman-Kodak-Fixiersalz (4,5 Std), Spülen der Platte mit fließendem Wasser (90 min), Eintauchen in 1 : 100 verdünnte Glycerin-Lösung (1 Std), Trocknen. Das Aufgeben der Lösung und das Entwickeln der Platte geschah in der Dunkelkammer mit einer Ilford 902 S-Lampe. — Da die Beobachtung der Teilchendichte die Identifizierung der verschiedenen Teilchen gestattet, können die Spuren der reinen α-Teilchen (21 μ) und die der α-Elektronen-Koinzidenzen (5—10 μ) gezählt werden. Das Isotopenverhältnis der Pu-Isotope ergibt sich aus der Formel $\frac{N_{240}^{\circ}}{N_{239}^{\circ}} = \frac{X—100\,B}{3{,}7(100\,A—X)}$, wo $N_{240}^{\circ}/N_{239}^{\circ}$ = Anzahl der α-Teilchenspuren der Isotopen Pu 240/239 ohne Elektronen-Koinzidenz (= Isotopenverhältnis); $X = \%$ α-Elektronen-Koinzidenzen im Isotopengemisch; $100\,B = \%$ α-Elektronenkoinzidenzen von ^{240}Pu ($24{,}28 \pm 0{,}55\%$ in dieser Arbeit); $100\,A = \%$ α-Elektronenkoinzidenzen von ^{239}Pu ($11{,}32 \pm 0{,}35\%$ in dieser Arbeit). — Diese Technik wurde an zwei Beispielen erprobt und das Ergebnis mit massenspektrometrischen Messungen verglichen.

[1] Analyt. Chemistry **30**, 1751—1753 (1958). Argonne Nat. Lab., Lemont, Ill. (USA). — [2] HYDE, E. K.: The Actinide Elements, Natl. Nuclear Energy Series, Div. IV, Vol 14A, p. 573, McGraw-Hill, New York, 1954. F. AULINGER

Über die Bestimmung von Plutonium-241 in Plutoniumproben mittels eines Flüssigkeits-Scintillationsspektrometers berichten D. L. Horrocks und M. H. Studier[1]. Die beim Zerfall des Plutonium-241 freiwerdenden β-Teilchen werden zu 37% erfaßt. Die Nachweisgrenze liegt bei 10^{-15} g ^{241}Pu. — *Ausführung.* Die zu untersuchende Plutoniumlösung, die von störenden aktiven Fremdionen, nach den üblichen Verfahren befreit worden ist, wird so behandelt, daß das gesamte Plutonium in 1 ml 1 m Salzsäure gelöst, vorliegt. Diese Lösung wird mit 5—25 μl Dibutylphosphat extrahiert und mit dem gleichen Volumen an Xylol verdünnt. Die organische Phase wird zur Entfernung von Salzsäure mit Wasser ausgewaschen und mit den Scintillatlösungen versetzt. (Lösung A: 4 g p-Terphenyl werden in 1 l Xylol gelöst. Lösung B: 0,1 g 1,4-Di-[2-(5-phenyloxazolyl)]-benzol wird in 1 l Xylol gelöst.) Das Gesamtvolumen der Lösung soll jetzt 0,3 ml betragen. Die Lösung wird zur Entfernung von Sauerstoff mit Stickstoff behandelt. Der Lösungsmittelverlust durch Verflüchtung wird durch Zusatz von mit Stickstoff gesättigtem Xylol ausgeglichen. Die Lösung wird durch flüssigen Stickstoff eingefroren und 2—3 Std unter Lichtabschluß gekühlt aufbewahrt. Nach dem Auftauen wird die Intensität mit dem Scintillationsspektrometer gemessen. Vergleiche mit Messungen, die mit dem Proportionalzähler erhalten worden sind, zeigen die Brauchbarkeit des Verfahrens.

[1] Analyt. Chemistry **30**, 1747—1750 (1958). Argonne Nat.-Lab., Lemont, Ill. (USA). H. Zimmer

Noch 5 ppm Americium-241 in Plutonium-239 können nach Untersuchungen von J. Bubernak, M. S. Lew und G. M. Matlack bestimmt werden, wenn die Aktivität an γ-Strahlen mit einer Energie, die größer als 30 keV ist, mit einem Scintillationszähler erfaßt wird. Das ^{241}Am zeigt dann eine spezifische Aktivität von $2{,}2 \cdot 10^6$ Impulsen je Minute je μg, während das ^{239}Pu nur 75 Imp./min für die gleiche Gewichtsmenge von 1 μg aufweist. Das Bestimmungsverfahren arbeitet ohne radiochemische Trennung und ist deshalb als Schnellmethode zur Reinheitsbestimmung des in Brutreaktoren gebildeten Plutoniums-239 geeignet.

[1] Analyt. Chemistry **30**, 1759—1762 (1958). Univ. Calif., Los Alamos, N. M. (USA). Klaus Brodersen

Über die fluorimetrische Bestimmung von Gallium mit Eriochromrot B berichtet Y. Nishikawa[1]. Das Reagens gestattet die Bestimmung von 0,02—0,6 ppm Gallium. Störungen durch Eisen(III), Vanadinsäure, Thallium(III), Dichromat und Permanganat können durch Zugabe von Hydroxylaminhydrochlorid eliminiert werden. Zur Durchführung der Bestimmung wird der p_H-Wert der Lösung mit Schwefelsäure auf 3,2 eingestellt und durch 10 min langes Erwärmen auf 70—80° C das Maximum der Fluorescenzintensität erreicht. Der Komplex ist etwa 2 Std beständig.

[1] Jap. Analyst **7**, 549—553 (1958) [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass. ref.) Univ. Kyoto (Japan). H. Zimmer

Den Einfluß bestimmter organischer Verbindungen auf die colorimetrische Kieselsäurebestimmung (Molybdänblaumethode) hat E. Richardson[1] eingehend untersucht. Die Versuche sind mit 0,05—2 mg Kieselsäure in 0,1 n schwefelsaurer Lösung nach dem von A. Prentice und P. D. Ritchie[2] beschriebenen Verfahren durchgeführt worden. Bei Gegenwart *reduzierender Zucker* (bis zu 200 mg *Rhamnose*, *Sorbose*, *Mannose*, *L-Arabinose* oder *Xylose*) werden um bis zu 4% zu hohe Kieselsäurewerte erhalten. Fructose reagiert mit Ammoniummolybdat in saurer Lösung unter Bildung einer blauen Komplexverbindung und darf daher bei der colorimetrischen Kieselsäurebestimmung nicht zugegen sein. Aminosäuren

verursachen selbst in kleinen Mengen erhebliche negative Fehler, die mit steigender Konzentration zunehmen, bis schließlich Niederschlagsbildung eintritt (so ist z. B. schon nach Zugabe von 100 mg *ε-Amino-n-capronsäure* oder *DL-α-Aminoisobuttersäure* eine Fällung zu beobachten). Eine andere Gruppe von Verbindungen *(Mannit, Dulcit, Sorbit, Erythrit, Gluconsäure)* reagiert ebenfalls mit Ammoniummolybdat unter Komplexbildung, darf jedoch bei der colorimetrischen Kieselsäurebestimmung zugegen sein, wenn für einen entsprechenden Reagensüberschuß gesorgt wird. Bei Gegenwart von 2 g Saccharose, 500 mg Inosit, 1 ml Äthylenglykol, 500 mg Bernsteinsäure, 400 mg Arabonsäure, 400 mg Galaktonsäure, 300 mg Glutaminsäure oder 200 mg Glucuronsäure konnte keine Störung festgestellt werden.

[1] Analyst **83**, 586—588 (1958). Whitehaven College Further Education, Flatt Walks, Cumberland (England). — [2] J. appl. Chem. **6**, 21 (1956). K. Machner

Zur photometrischen Bestimmung von Germanium(IV), Zirkonium(IV) und Titan(IV) mit Phenylfluoronderivaten[2] hat H. Sano[1] neue Reagentien synthetisiert: *2,3,7-Trihydroxy-9-(3'-nitrophenyl)-fluoron, 2,3,7-Trihydroxy-9-(4'nitrophenyl)-fluoron* und *2,3,7-Trihydroxy-9-(2'sulfophenyl)-fluoron.* Besonders das 3'-Nitroderivat eignet sich nach den Untersuchungen des Verf. für die photometrische Bestimmung der Ionen wie Germanium(IV) oder Zirkonium(IV), weil im Vergleich zu den anderen Phenylfluoronderivaten die Absorption des Metallkomplexes höher, die der probenfreien Lösung geringer und die Stabilität größer ist. Die Absorptionsmaxima der Metallchelate liegen zwischen 490 und 560 mμ. Die Ausführung der Analysen folgt früheren Arbeitsvorschriften[2].

[1] Bull. chem. Soc. Japan **31**, 974—980 (1958). Univ. Hongo, Tokyo (Japan). — [2] Luke, C. L., u. Mitarb.: Analyt. Chemistry **28**, 1273, 1276 (1956); vgl. diese Z. **155**, 363 (1957); **156**, 49 (1957); — Sano, H., u. Mitarb.: Jap. Analyst **7**, 235 (1958); vgl. diese Z. **165**, 456 (1959); – Bull. chem. Soc. Japan **29**, 640, 812 (1956); **30**, 80 (1957); vgl. diese Z. **157**, 361, 362 (1957); **159**, 63 (1957/58).

Klaus Brodersen

Über die spektralphotometrische Bestimmung von Germanium, Phosphor und Arsen in Form ihrer gelben 12-Molybdoanionen auf Filterpapier haben J. M. O. Damon und M. G. Mellon[1] eingehende Untersuchungen angestellt. Da sich die drei Elemente Ge, P und As gegenüber Molybdat gleichartig verhalten, ist ihre vorherige Trennung notwendig. Diese gelingt durch Papierchromatographie der einfachen Anionen mit Butanol, das mit 10%iger Salpetersäure gesättigt ist[2]. Die R_f-Werte für Germanat, Phosphat und Arsenat sind 0,235, 0,497 und 0,611 (Silicat 0,0). Zur quantitativen Bestimmung nach der papierchromatographischen Trennung empfehlen Verff. die Messung der Gesamtabsorption direkt auf dem Papier mit einem Spektralphotometer (Cary, Modell 10—11), was gegenüber der Bestimmung der jeweils maximalen Farbintensität oder der Fleckengröße Vorteile hat. Es wird die Methode von J. A. Brown und M. M. Marsh[3] mit einer abgeänderten Zusatzeinrichtung nach T. V. Parke und W. W. Davis[4] benutzt. Letztere dient dazu, die Papierstreifen mit konstanter Geschwindigkeit (7,5 cm je Minute) durch den Strahlengang des Photometers (mit Wolframlampe) zu bewegen. — *Arbeitsweise.* Nach dem Auftragen der Testlösungen mit einer 2 μl-Meßpipette auf die Papierstreifen (46×1,3 cm, Whatman Nr. 1) läßt man sie mindestens 1 Std trocknen. Anschließend bringt man sie zur Gleichgewichtseinstellung mit den Lösungsmitteldämpfen 24 Std in das Chromatographiergefäß. Darauf wird absteigend entwickelt (etwa 16 Std). Im Anschluß daran wird 1 Std getrocknet und immer unter denselben Bedingungen zur Erreichung eines möglichst konstanten Untergrundes mit dem frischbereiteten salpetersauren Paramolybdatreagens $[(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O]$ besprüht (Skizze einer Spezialvorrichtung im Original). Unmittelbar nach

dem Besprühen wird der Papierstreifen in einen dicht verschließbaren Trockentank, der Calciumchlorid (4 mesh) enthält gehängt, was die Stabilität der gelben Flecke günstig beeinflußt. Man mißt die Absorption des Streifens bei konstanter Spaltbreite und Wellenlänge in Abhängigkeit vom jeweils zurückgelegten Weg des Papierstreifens gegen ein unbehandeltes Papier. Die Peaks der erhaltenen Registrierkurven entsprechen den gefärbten Flecken und die „Täler" der Untergrundabsorption, die vom aufgesprühten Reagens herrührt. Der Flächeninhalt der Peaks wird mit dem Planimeter nach KEUFFEL und ESSER ausgemessen. — Der Einfluß der Konzentration an Salpetersäure und Ammoniumparamolybdat im Sprühreagens, die Abhängigkeit von der Wartezeit zwischen Besprühen und Messen und der Einfluß der Meßwellenlänge auf die Peakflächen sind eingehend untersucht. Die optimalen Bedingungen sind 1,5%ige Molybdatlösung p_H 3,5 (mit 1n HNO_3 eingestellt) für Germanium, 2,5%ige Molybdatlösung mit 10 ml konz. HNO_3 je 100 ml für Phosphor und 2.5%ige Molybdatlösung mit 7,5 ml HNO_3 in 100 ml für Arsen, ferner für alle 1 Std Wartezeit und Messung bei 375 mμ. Aus den so gewonnenen Meßdaten werden für die 3 Elemente Arbeitskurven erhalten, die von 0—10 μg Ge, 0—3,5 μg P und 0—10 μg As Linearität zwischen der mittleren Peakfläche und der Menge des Elements aufweisen. Die Reproduzierbarkeit bei Dreifachmessungen, ausgedrückt in Prozenten Abweichung vom mittleren Flächeninhalt, liegt unter 12%. Der Einfluß von Silicat, Arsenat, Molybdat, Wolframat, Vanadat, Dichromat und $Eisen^{III}$ auf die Bestimmung von 5 μg Ge bzw. 2 μg P wird mitgeteilt, die Störungen werden angegeben und nach Erörterung der Gründe für die Störung einige Möglichkeiten zu ihrer Eliminierung aufgezeigt.

[1] Analyt. Chemistry **30**, 1849—1855 (1958). Purdue Univ. Lafayette, Ind. (USA). — [2] LADENBAUER, I., u. F. HECHT: Mikrochim. Acta (Wien) **1954**, 397; vgl. diese Z. **144**, 361 (1955). — [3] Analyt. Chemistry **24**, 1952 (1952); vgl. diese Z. **142**, 52 (1954). — [4] Analyt. Chemistry **24**, 2019 (1952); vgl. diese Z. **142**, 52 (1954).

E. BANKMANN

Der Nachweis von Zinn und Antimon mit metallischem Zink auf einem Platinblech läßt sich nach H. MENZEL und G. SIEWERT[1] in der Halbmikroanalyse auch mit weniger edlen Metallen, nämlich mit Kupfer als Abscheidungselektrode und Aluminium als Lösungselektrode durchführen. — *Ausführung.* Die salzsaure Probelösung, mit 0,1—0,5 mg Zinn(II), wird auf ein blankes Kupferblech von 3×3 cm gebracht. Man drückt einen blanken Aluminiumdraht von 1—2 mm ⌀ einige Zeit innerhalb der Lösung auf die Kupferoberfläche. Es bildet sich ein silberweißer bis grauer Niederschlag von elementarem Zinn. In Gegenwart von Antimon bildet sich ein samtschwarzer bis brauner Fleck, der unter Umständen vorhandenes Zinn überdecken kann. Während der elektrolytischen Abscheidung wird, ohne daß der Al-Draht entfernt wird, die Flüssigkeit mit Filtrierpapier abgesaugt und der Fleck 3mal mit 1 Tr. Wasser abgewaschen. Dann wird der Al-Draht entfernt und zum Sn-Nachweis 1 Tr. 12 n Salzsäure aufgetragen. Nach 2 min wird dieser abgehebert und auf einer Tüpfelplatte mit 1 Tr. Quecksilber(II)-lösung versetzt. Der entstehende Hg_2Cl_2-Niederschlag wird mikroskopisch identifiziert. Bei größeren Sn-Mengen tritt die Hg_2Cl_2-Fällung sofort ein und die Kristallbildung ist nicht mehr deutlich zu erfassen.

[1] Mikrochim. Acta (Wien) **1958**, 814—815.

H. ZIMMER

Über eine UV-spektralphotometrische Bestimmung von Blei in perchlorsaurer Lösung berichten M. ISHIBASHI, Y. YAMAMOTO und K. HIIRO[1]. Das Absorptionsmaximum bei 208 mμ liefert die besten Ergebnisse; das Beersche Gesetz ist hier in 1 n Perchlorsäure von 0,5—20 ppm erfüllt. Nach der Differentialmethode können bei 218 mμ bis 80 ppm Blei bestimmt werden. Dem Vorteil der direkten und

einfachen Handhabung des Bestimmungsverfahrens steht die allgemein bekannte hohe Störempfindlichkeit aller Messungen im kurzwelligen Ultraviolett für fast alle anderen Ionen gegenüber. Kleine Mengen Eisen, Wismut, Antimon, Zinn u. a. ergeben beträchtliche positive Fehler. Der Einfluß von Anionen wird nicht untersucht. Die Arbeit zeigt das Absorptionsspektrum des Bleiperchlorats in Abhängigkeit von der Säurekonzentration und dem p_H-Wert, zwei Eichgeraden und in zwei Tabellen den Einfluß der Temperatur und einiger störender Kationen auf die Bleibestimmung.

[1] Jap. Analyst **7**, 582—585 (1958) [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass. ref.) Univ. Kyoto and Osaka Ind. Res. Inst. (Japan). H. Specker

Die photometrische Bestimmung des Titans kann nach J. Korkisch und A. Farag[1] mit Hilfe des gelb bis rot gefärbten, anionischen Ascorbinatkomplexes erfolgen, wodurch gleichzeitig eine *Abtrennung des Titans* von z. B. *Nickel, Eisen(II)* und *Chrom*, nicht jedoch von Uran, Vanadium und Molybdän[2] *mittels Anionenaustausches* möglich ist. Die maximale Extinktion des Titan-Ascorbinsäurekomplexes liegt bei 350—365 nm, wenn die Lösung einen p_H-Wert 3,8 hat. Das Lambert-Beersche Gesetz ist im Bereich von 3—80 μg Ti erfüllt. Die Farbe bildet sich sofort und bleibt mehrere Stunden konstant. — Die *Aufstellung der Eichkurve* erfolgt unter Einbeziehung eines Säulenverfahrens, wobei auch der Leerwert in derselben Weise mit einer titanfreien Lösung ermittelt wird. Der Anionenaustauscher Amberlite IRA 400 in Cl-Form (0,1—0,3 mm) wird mit der Ascorbinsäurelösung 1[2] vorbehandelt. Aliquote Teile einer schwefelsauren Titansulfatlösung mit 100 μg Ti/ml werden nach Zusatz von 20 ml 10%iger Ascorbinsäurelösung auf 100 ml verdünnt, mit verdünntem Ammoniak auf p_H 4 eingestellt und mit einer Geschwindigkeit von 0,5 ml/min durch das Harzbett[3] fließen gelassen. Dieses wird wie zuvor[2] beschrieben gewaschen, und dann wird das Titan mit n Salzsäure eluiert, und zwar 25 μg Ti mit 25 ml, 50—100 μg mit 50 ml und mehr als 100 μg mit 100 ml. 25 ml des Eluates werden in einen 50 ml-Meßkolben gebracht. Man gibt 12,5 ml 2,5 m Natriumacetatlösung zu und füllt mit 5%iger Ascorbinsäurelösung, die mit Natriumacetat auf p_H 3,8 gebracht ist, zur Marke auf. Nun wird die Extinktion gemessen, z. B. in einer 1 cm-Küvette eines Beckman-Spektrometers Modell B mit einer blauempfindlichen Photozelle, und die Eichkurve gezeichnet. — Bei dieser Arbeitsweise werden solche Ionen, die den Farbton des Titan-Ascorbinsäurekomplexes stören, wie z. B. Chrom, Eisen, Kobalt und Nickel vollständig entfernt. Mehr als 0,1 mg Uran, 0,25 mg Vanadium, 0,5 mg Wolfram und 1 mg Molybdän stören die Bestimmung. Kupfer stört die Säulenoperation empfindlich, so daß diese in solchem Falle keinen großen Vorteil bringt, zumal selbst Kupfermengen von 20 mg die direkte photometrische Bestimmung nicht beeinflussen. Natriumchlorid darf eine Menge von 1 g nicht übersteigen. Auch sollen Phosphate abwesend sein. — *Bestimmung des Titans in Mineralen. 1. Direkte Bestimmung.* Die in einem Platintiegel aus 0,5—1 g Mineral mit der 5—10fachen Menge wasserfreiem Natriumcarbonat hergestellte Schmelze wird nach dem Erkalten in einer geräumigen Porzellanschale in 4 n Salzsäure gelöst. Durch mehrmaliges Eindampfen mit Salzsäure wird die Kieselsäure abgeschieden. Man filtriert, wäscht mit Salzsäure und Wasser und füllt das Filtrat, das an Salzsäure 1 n sein soll, auf 100 ml auf. 25 ml davon werden mit 12,5 ml 2,5 m Natriumacetatlösung versetzt und dann mit 5%iger Ascorbinlösung, die mit Natriumacetat auf p_H 3,8 gebracht ist, auf 50 ml aufgefüllt. Anschließend wird die Extinktion gegenüber einer auf analoge Weise bereiteten Pufferlösung als Leerwert gemessen. Sollte die Lösung einen violetten oder grünlichen Farbton aufweisen, so muß eine Austauschertrennung ausgeführt werden. — *2. Bestimmung nach einer Trennung durch Ionenaustausch.* Ein aliquoter Teil des n salzsauren Filtrates von

der Kieselsäure, der nicht mehr als 1 g Natriumchlorid enthalten darf, wird mit 20 ml 10%iger Ascorbinsäurelösung versetzt und mit Wasser auf 100 ml verdünnt. Diese Lösung wird mit Ammoniak auf p_H 4 eingestellt und durch das Harzbett laufen gelassen, das wie oben beschrieben gewaschen wird. Das Titan wird mit der passenden Menge Salzsäure eluiert (siehe dort), und mit 25 ml des Eluates wird sofort die Meßlösung hergestellt und spektrophotometrisch gemessen. — 5 Vergleichsanalysen zeigen die Brauchbarkeit der beiden hier geschilderten Verfahren gegenüber der H_2O_2-Methode.

[1] Mikrochim. Acta (Wien) **1958**, 659—673. Univ. Wien (Österreich). — [2] Korkisch, J., u. A. Farag: Mikrochim. Acta (Wien) **1958**, 646; vgl. diese Z. **169**, 148 (1959). — [3] Korkisch, J., A. Farag u. F. Hecht: Mikrochim. Acta (Wien) **1958**, 415; vgl. diese Z. **168**, 61 (1959). R. Klement

Ein Verfahren zur photometrischen Bestimmung geringer Zirkoniummengen mit Brenzcatechinviolett beschreiben J. P. Young und J. C. White[1]. Zirkonium wird aus der wäßrigen Phase mit Tri-n-octylphosphinoxyd (TOPO) in Cyclohexan extrahiert und kann direkt im organischen Extrakt bestimmt werden. Die Absorption des violetten Komplexes wird bei 655 mμ gemessen. Das Beersche Gesetz ist bis zu 1,0 μg Zirkonium/ml erfüllt. Wird aus salzsaurer Lösung extrahiert, so sind Aluminium, Eisen, Uran, Vanadium, Chrom und geringe Thoriummengen ohne Einfluß. Molybdän, Titan und Hafnium stören. Sulfat und Phosphat stören in mg-Mengen nicht. Findet die Extraktion in Gegenwart von Salpetersäure statt, so sind Aluminium, Eisen, Titan, Molybdän, Vanadium und Chrom ohne Einfluß. Jedoch dürfen Sulfat und Phosphat nur in Mikrogrammengen vorliegen. — *Ausführung, Extraktion aus salzsaurer Lösung.* Die zu prüfende Lösung, mit höchstens 125 μg Zirkonium, wird mit konz. Salzsäure auf eine HCl-Konzentration von 7 m gebracht. Das Volumen soll jetzt etwa 25 ml betragen. Nach dem Zusatz von 700 mg Ammoniumthiocyanat wird 10 min mit 5 ml einer 0,01 m Lösung von TOPO in Cyclohexan extrahiert. Ein aliquoter Teil von 1—3 ml wird mit 10 ml abs. Äthanol, 1 ml 0,05%iger Brenzcatechinviolettlösung in Äthanol und 5 ml Pyridin versetzt. Die Lösung wird mit Äthanol auf 25 ml aufgefüllt und die Absorption bei 655 mμ gemessen. — *Zur Extraktion aus salpetersaurem Medium* wird die zu prüfende Lösung mit höchstens 125 μg Zirkonium auf eine HNO_3-Konzentration von 7 m gebracht. Die Lösung wird 10 min mit 5 ml einer 0,02 m Lösung von TOPO in Cyclohexan ausgeschüttelt. 1 oder 2 ml des Extraktes werden in der oben beschriebenen Art weiter behandelt. Der mittlere Fehler der Bestimmung liegt unter 3%.

[1] Talanta (London) **1**, 263–275 (1958). Oak Ridge Nat. Lab., Oak Ridge, Tenn. (USA). H. Zimmer

Über die maßanalytische Bestimmung von Hydrazin und dessen organischen Derivaten mit Brommonochlorid berichten E. Schulek und K. Burger[1]. Als Indicator dient eine Lösung von p-Äthoxychrysoidin. Die Bestimmung wird weder von der Art noch von der Konzentration der vorliegenden Säure beeinflußt. — *Ausführung.* Etwa 0,3 g der zu untersuchenden Substanz wird in Wasser gelöst und auf 100 ml verdünnt. 5–10 ml Anteile werden entnommen und auf 30–50 ml verdünnt. Es werden 2—10 ml 20%iger Salzsäure oder 10—20 ml 2n Schwefelsäure sowie 1 Tr. einer 0,2%igen äthanolischen Lösung von p-Äthoxychrysoidin zugesetzt und mit 0,1n Brommonochloridlösung bis zum Umschlag titriert. Der Fehler bei der Hydrazinbestimmung beträgt maximal 0,2%. Ebenfalls nach diesem Verfahren können z. B. Phenylhydrazin, Semicarbazid und Isonicotinsäurehydrazid bestimmt werden. Auch hier zeigen Beleganalysen befriedigende Ergebnisse. Es konnte

gezeigt werden, daß das Prinzip der Methode von A. KURTENACKER u. J. WAGNER[2] zur Hydrazinbestimmung auf der Bildung von Brommonochlorid in der Reaktionslösung beruht.

[1] Talanta (London) **1**, 344—350 (1958). Eötvös Univ. Budapest (Ungarn). — [2] KURTENACKER, A., u. J. WAGNER: Z. anorg. allg. Chem. **120**, 261 (1922); vgl. diese Z. **62**, 57 (1923). H. ZIMMER

Nitrit. *Über den Nachweis und die photometrische Bestimmung* berichtet S. M. PEACH[1]. Nitrit bildet mit *Resorcin* und dessen *Monomethyläther (m-Methoxyphenol)* Nitrosoverbindungen. Diese reagieren mit Eisen(II) unter Bildung eines grünen Komplexes, dessen Absorptionsmaximum bei 690 mμ liegt, während man mit Kobalt(II) einen braungefärbten Komplex erhält, der bei 396 mμ absorbiert. Eisen(III)-, Kupfer(II)- und Ni(II)-Ionen reagieren ebenfalls mit den Nitrosoverbindungen, so daß sie vor der Bestimmung entfernt werden müssen (mit Natriumcarbonat, gegebenenfalls unter Zugabe von wenig $MgSO_4$ als Sammler). — Zum *qualitativen Nachweis* versetzt man 5 ml der zu prüfenden Lösung mit etwas Natriumcarbonat, entfernt etwa ausgefallene Carbonate durch Zentrifugieren und gibt zu der erhaltenen Lösung je 4 Tr. einer 1%igen Lösung von Resorcin in 1 n Essigsäure und einer 1%igen Lösung von Ammoniumeisen(II)-sulfat in 1 n Essigsäure. Eine Grünfärbung zeigt Nitrit an. Für die Ausführung als Tüpfelprobe dienen 5%ige Lösungen der Reagentien. Die Empfindlichkeit der Reaktion (0,5 μg) ist kleiner als die der Grießschen Reaktion (0,05 μg). — Zur *quantitativen Nitritbestimmung im Wasser* werden 50 ml mit 0,1 g Resorcin, 0,5 ml Eisessig und 0,1 g Ammoniumeisen(II)-sulfatlösung versetzt. Nach 20 min wird die Absorption bei 690 mμ gegen einen Reagentienblindansatz gemessen. Bei Ersatz des Ammoniumeisen(II)-sulfates durch die gleiche Menge Kobaltsulfat, wird die Absorption der organischen Phase bei 396,2 mμ gemessen, nachdem 10 ml der gefärbten Lösung mit 10 ml Isoamylalkohol extrahiert worden sind. Bei der Anwendung von Resorcinmonomethyläther wird zu 50 ml Probelösung 1 ml einer 10%igen Lösung des Reagenses in Eisessig sowie 0,1 g Ammoniumeisen(II)-sulfat zugesetzt. Nach 30 min wird mit Isoamylalkohol extrahiert und die Absorption gegen eine Blindprobe bei 705—710 mμ gemessen. Die Empfindlichkeiten betragen für Resorcin $5 \cdot 10^{-5}$ g Nitrit/100 ml bzw. für Resorcinmonomethyläther $2 \cdot 10^{-5}$ g Nitrit/100 ml.

[1] Analyst **83**, 644—647 (1958). College Technol. Arts, Eastlands, Rugby (England). H. ZIMMER

Nitrit wird durch Hexacyanoferrat(III) in alkalischem Medium in Gegenwart von Zinksulfat quantitativ zu Nitrat oxydiert. Auf dieser Beobachtung beruht die Methode von B. R. SANT[1] zur *Nitritbestimmung*: Zu einem bekannten Volumen einer Hexacyanoferrat(III)-maßlösung werden in einem Erlenmeyer-Kolben 2—3 g Zinksulfat (in 15 ml Wasser gelöst) gegeben und das Gemisch zum Sieden erhitzt. Die Lösung kann annähernd neutral (p_H 6—7) bis schwach alkalisch ($< 0{,}3$ n OH^-) sein. Dann läßt man aus einer Bürette die Nitritlösung bis zur völligen Entfärbung zulaufen. Das ausfallende weiße Kaliumzinkhexacyanoferrat(II) erleichtert die Erkennung des Endpunktes. 1 ml 1 m $K_3[Fe(CN)_6]$ entspricht 23 mg NO_2^-. Die Ergebnisse stimmen mit denen der Permanganatmethode befriedigend überein.

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **19**, 523—524 (1958). State Univ., Baton Rouge (USA). E. BANKMANN

Einen Beitrag zur Bestimmung und zum Nachweis von Nitraten und Nitraminen liefern C. L. WHITMAN und M. I. FAUTH[1]. Die Verff. verwenden zur Nitrometerreaktion statt Schwefelsäure Phosphorsäure. Hierbei werden die Nitrate quantitativ zu Stickoxyden umgesetzt, während Salpetersäureester und Nitramine in Phosphor-

säure kaum löslich sind oder nur unvollständig reagieren. Weiterhin fanden die Verff., daß der Tüpfeltest mit Diphenylamin in Schwefelsäure nach FEIGL[2] bei Nitraten, Salpetersäureestern und Nitraminen positiv ausfällt. Verwendet man jedoch Phosphorsäure, so versagt der Test bei Nitraminen, was zur Unterscheidung dieser Substanzklassen dienen kann. *Tüpfeltest mit Diphenylamin. a) In Schwefelsäure.* Man löst 0,20 g Diphenylamin in 100 ml 70%iger Schwefelsäure. Dann löst man 0,01 g Probe in 1 ml 50%iger Schwefelsäure und überschichtet mit 0,2—0,3 ml obiger Reagenslösung. Ist der Test positiv, so erscheint an der Zonengrenze eine Blau- oder Purpurfärbung. *b) In Phosphorsäure.* Man löst 0,2 g Diphenylamin in 100 ml 85%iger Phosphorsäure; von der Probe löst man 0,01 g in 1 ml 60%iger Phosphorsäure und führt den Test wie oben aus.

[1] Analyt. Chemistry **30**, 1672–1673 (1958). U. S. Naval Powder Factory, Indian Head, Md. (USA). — [2] FEIGL, F.: Spot Tests in Organic Analysis, 5th edit., Elsevier, New York, 1956; S. 168—170. G. KAINZ

Zur Unterscheidung von Amidophosphorsäure, Diamidophosphorsäure, trimerem und tetramerem Phosphornitrilchlorid, Trimetaphosphimsäure, Tetrametaphosphimsäure, ihren Salzen und Hydraten voneinander und von isomeren Ammoniumsalzen der verschiedenen Phosphorsäuren empfehlen A. H. HERZOG und M. L. NIELSEN[1] Röntgen-Pulverdiagramme (Debye-Scherrer-Diagramme). Verff. haben die Beugungsdiagramme von 41 Verbindungen der oben genannten Klassen, von denen 11 erstmals beschrieben werden, mit einem Röntgen-Diffraktometer (General Electric XRD-3,Ni-gefilterte CuK-Strahlung, $\lambda = 1{,}5418$ Å) mit Zählrohr-Goniometereinrichtung vermessen und die Lagen und relativen Intensitäten der Beugungslinien zusammen mit analytischen und präparativen Angaben zu den einzelnen Verbindungen tabellarisch zusammengestellt. Wegen des umfangreichen Zahlenmaterials muß auf das Original verwiesen werden.

[1] Analyt. Chemistry **30**, 1490—1496 (1958). Monsanto Chem. Co., Dayron, Ohio (USA). H. SPECKER

Zur Bestimmung des Sauerstoff-18-Gehaltes von Phosphaten verwenden F. R. WILLIAMS und L. P. HAGER[1] die Umsetzung von Phosphatproben mit Quecksilber(II)-cyanid bei 240—300° C zu Kohlensäure, die allen Phosphatsauerstoff enthält. Die Bestimmung hat für biochemische Untersuchungen über Phosphorylierungsreaktionen mit ^{18}O als Leitisotop Bedeutung; sie läßt sich in kürzerer Zeit ausführen als die Dehydrationsmethode[2] und die Verbrennung bei 1350° C zu Kohlenmonoxyd[3], schließt sich im übrigen aber eng an die Methode von D. RITTENBERG und L. PONTICORVO[4] an. Die ^{18}O-Konzentration in 2—50 mg KH_2PO_4-Proben läßt sich auf $\pm$ 0,5% genau ermitteln. — *Ausführung.* 1—50 mg der KH_2PO_4-Probe werden in einem Röhrchen[4] unter Vakuum bei 100° C getrocknet, mit 25 mg trockenem Quecksilber(II)-cyanid versetzt und 1 Std bei einem Vakuum von 7—10 μ Hg auf 250° C erhitzt. Das entwickelte CO_2 wird in 2 Kühlfallen (Trockeneis/Aceton bzw. flüssiger Stickstoff) in einer im Original beschriebenen Apparatur aufgefangen und in einem Massenspektrometer auf seinen ^{18}O-Gehalt hin untersucht.

[1] Science **128**, 1434 (1958). Havard Univ., Cambridge, Mass. (USA). — [2] COHN, M.: J. biol. Chemistry **201**, 735 (1953). — [3] COHN, M., u. G. B. DRYSDALE: J. biol. Chemistry **216**, 831 (1955). — [4] Intern. J. Appl. Radiation and Isotopes **1**, 208 (1956). KLAUS BRODERSEN

Amperometrische Bestimmung von fünfwertigem Arsen und vierwertigem Selen. Nach Untersuchungen von O. A. SONGINA und A. P. VOJLOŠNIKOVA[1] lassen sich As^V und Se^{IV} in stark sauren Medien mit KJ amperometrisch titrieren, wobei sich

die Reaktionen $As^{V} + 2\ J^{-I} \rightleftarrows As^{III} + J_2$ bzw. $Se^{IV} + 4\ J^{-I} \rightleftarrows Se + 2\ J_2$ abspielen. — Bei der *Arsenbestimmung* dienen als Grundelektrolyt 8—9 n Salzsäure oder 12 n Schwefelsäure, mit Zusatz von NaCl oder KCl. Die Bestimmung kann ohne Anwendung äußerer EMK erfolgen, da das freie Jod Reduktionssättigungsströme an der Pt-Elektrode hervorruft. In sauren Lösungen scheidet sich bei diesen Bedingungen jedoch schon H_2 ab, was sehr hohe Anfangsströme bewirkt, deshalb werden die Bestimmungen besser bei + 0,2 V durchgeführt. Eisen und Kupfer stören die Analyse etwas, Sb stört sehr, Mn^{II}, Cd, Pb, Ag, Hg und Tl stören nicht. Die letzten vier fallen nämlich aus oder bilden Chloridkomplexe. Fe und Cu können gegebenenfalls mit Hilfe von Cd-Amalgam unschädlich gemacht werden, wenn das System kein Sb enthält. (Wechselseitige Redoxwirkungen.) As^{V} wird durch Cd-Amalgam nicht reduziert. — Die *Selenbestimmung* in sauren Lösungen wird durch Te gestört, weil letzteres Element sich am Pt abscheidet. Deshalb wird das Se bei + 0,1 V bestimmt, wobei der Oxydationssättigungsstrom der überschüssigen Jodionen bestimmt wird, nicht der Reduktionssättigungsstrom des sich bildenden Jods. Te stört dann nicht mehr. Als Grundelektrolyt dient hierbei 6 n Salzsäure. Die Analyse erfolgt auf Grund von Eichkurven von Standardlösungen, da bei höheren Se-Konzentrationen der Verbrauch des Titranten nicht mehr dem Se-Gehalt entspricht, was durch die Umkehrbarkeit der Reaktion „Selenit—Jodid" hervorgerufen wird. Die Methode gestattet, 0,1—0,01 mg in 20 ml zu erfassen.

[1] Zavodskaja Laborat. **24**, 1331—1336 (1958) [Russisch]. Staatsuniv. u. Chem. Inst. Akad. Wiss. d. Kasachischen SSR. O. Gautsch

Vanadium. *Zur spektrophotometrischen Bestimmung kleiner Mengen Vanadium* bei Gegenwart anderer gefärbter Ionen empfehlen H. Kitagawa und N. Shibata[1] eine Methode, bei der das Element als Phosphovanadowolframsäure aus 0,3 bis 0,8 n salz- oder schwefelsaurer Lösung mit Methyläthylketon extrahiert wird. Man mißt die Extinktion der erhaltenen Farbextrakte bei 400—440 mμ. Die Eichkurve folgt dem Beerschen Gesetz. Bei der Bestimmung von 0,2 mg Vanadin dürfen bis zu 5 mg Eisen(III), je 200 mg Nickel, Kobalt, Mangan und Kupfer, 0,2 mg Chrom(VI), 2 mg Molybdän, 5 mg Titan und je 100 mg Arsen(V) und Kieselsäure zugegen sein. Beleganalysen zeigen gute Übereinstimmung mit den erwarteten Werten.

[1] Jap. Analyst **7**, 624—627 (1958) [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass. ref.) Hitachi Central Res. Lab., Kobubunji Tokyo (Japan). K. Machner

Vanadiumspuren in den verschiedensten Materialien bestimmen R. Bock und S. Gorbach[1]. In einer eingehenden Untersuchung behandeln die Verff. die in Frage kommenden Aufschlußmethoden wie Abrauchen mit Säuren, Schmelzaufschlüsse, trockene und „halbnasse" Veraschung sowie die nasse Zerstörung organischer Substanzen mit H_2SO_4-HNO_3 bzw. H_2SO_4-HNO_3-$HClO_4$ und vor allem die anschließende Abtrennung des Vanadiums. Hierfür sind beschrieben die Extraktion von Vanadium(V) mit Oxin, mit Kupferron, mit verschiedenen Dithiocarbaminaten und mit Benzhydroxamsäure. Eine sehr gute Trennung erreicht man durch Elektrolyse an der Quecksilberkathode. Bei Anwesenheit von großen Mengen Titan ist die Abtrennung des Vanadiums durch Sodaschmelze allen anderen Methoden vorzuziehen. Ferner läßt sich das Vanadium mit verschiedenen Hydroxyd- (Cr^{III}, Fe^{III}, Al) und Oxydniederschlägen (MnO_2) quantitativ mitreißen. Die Abtrennung mit Hilfe von Ionenaustauschern ist ebenfalls näher untersucht; diese Methode wird nur bedingt empfohlen. Die Bestimmung geschieht a) photometrisch mit 8-Hydroxychinolin oder mit Phosphorwolframsäure, b) polarographisch. Die Polarographie in schwach alkalischem Boratpuffer wird wegen geringer Störungen und hoher

Empfindlichkeit bevorzugt. Einige Arbeitsvorschriften und Beleganalysen in Tabellenform sind gegeben. Durch die Kombination geeigneter, von der jeweiligen Substanz abhängender Aufschluß-, Trennungs- und Bestimmungsmethoden lassen sich in praktisch jedem Material Vanadiumspuren bis etwa 10^{-4} % quantitativ bestimmen. Wegen der Einzelheiten sei auf die ausführliche Originalarbeit verwiesen. — 82 Literaturangaben.

[1] Mikrochim. Acta (Wien) **1958**, 593—629. Farbwerke Hoechst AG.

E. Bankmann

Für die Bestimmung von Vanadium und Chrom durch photometrische Titration mit Mohrscher Salzlösung gibt V. F. Barkovskij[1] eine einfache Vorrichtung an. Die Titration erfolgt in einem gewöhnlichen, mit Rührer versehenen Becher, durch den das durch eine Kondensorlinse gesammelte Licht einer kleinen Glühlampe (Autobirne) geleitet wird. Das austretende Licht passiert eine Blende aus schwarzem Papier und trifft auf eine Selenzelle, die mit einem Zeigergalvanometer verbunden ist. Es wird mit der Mohrschen Salzlösung titriert, bis im Äquivalenzpunkt die Galvanometerzeigerstellung konstant bleibt. — *Zur Bestimmung von Vanadium im Ferrovanadin* löst man 0,05 g der Probe in 5 ml Schwefelsäure (1:3) und setzt (nach dem Auflösen) 1 ml Salpetersäure (1:1) hinzu, erhitzt noch 1—2 min, kühlt ab, verdünnt auf 60—70 ml, setzt tropfenweise $KMnO_4$-Lösung bis zur bleibenden Rosafärbung zu, zersetzt den Überschuß mit gesättigter Oxalsäurelösung und titriert mit 0,02 n Mohrscher Salzlösung bis zur konstanten Zeigerablenkung. Den Titer der Maßlösung stellt man mit einem Ferrovanadium-Standard. Dauer einer Titration 5—8 min. Visuelle Titrationen unter Verwendung von Phenylanthranilsäure ergeben übereinstimmende Resultate. — *Bestimmung des Vanadiums in W-freien Stählen.* 1—3 g Stahl löst man in 30 ml W, 15 ml Schwefelsäure (D 1,84) + 10 ml Phosphorsäure (D 1,7), zersetzt die Carbide durch Zusatz von 0,5 ml konz. Salpetersäure und titriert weiter wie oben. — *Bestimmung von Vanadium in Stählen als Phosphorwolframvanadiumkomplex* (PWV-Komplex). Der PWV-Komplex wird im Äquivalenzpunkt bei der Reduktion durch Mohrsches Salz dunkelviolett gefärbt. Die Größe des Zeigersprunges und die Neigung der Eichkurve hängen vom V-Gehalt ab. Mo stört nicht, da der Mo-P-Komplex durch Schwefelsäure (> 1,6 n) zersetzt wird. Man löst 1,0—0,2 g Stahl (0,15—1,9% V) in 15—10 ml Säuregemisch [gleiche Mengen Wasser, konz. Schwefelsäure (1,84) und Phosphorsäure (D 1,7), zersetzt die Carbide mit Salpetersäure, kühlt, verdünnt auf 60—70 ml und setzt (falls W abwesend sein sollte) 5 ml 0,05 n Na-Wolframatlösung (Na-Wolframat, in wenig 0,5 n NaOH gelöst, mit Phosphorsäure gegen Kongorot angesäuert, verdünnt mit der erforderlichen Menge Wasser) hinzu, oxydiert das Vanadium mit $KMnO_4$, zersetzt dessen Überschuß mit Oxalsäure und titriert im Photocolorimeter mit 0,02—0,01 n Mohrscher Salzlösung, wobei man anfangs je 2—3 ml, in der Nähe des Endpunktes 0,2—0,1 ml, nach Erhalten von 3—4 Punkten des Sprunges 0,5—1,0 ml bis zu konstanten Galvanometeranzeigen zusetzt. — *Bestimmung von V und Cr in Stählen (z. B. Schnelldrehstählen) aus einer Einwaage.* Man bestimmt mit Mohrsalz erst die Summe V + Cr, dann V allein. Zu diesem Zweck löst man 0,5 g Stahl in 30 ml Säuregemisch [380 ml Wasser, 90 ml Schwefelsäure (D 1,84) und 60 ml H_3PO_4 (D 1,7)], zersetzt die Carbide mit (tropfenweise zugegebener) Salpetersäure, dampft ein (SO_3-Entwicklung), setzt heißes Wasser und (falls der Stahl kein Wolfram enthält) 5 ml 0,05 n Na_2WO_4-Lösung zu. Danach fügt man 10 ml Co-Katalysator (0,5%ige $CoSO_4 \cdot 7\,H_2O$-Lösung) zu, erhitzt zum Sieden, setzt noch 20 ml frischer NH_4-Persulfatlösung (25%ig) hinzu, siedet 1—2 min bis zum Auftreten der Himbeerfärbung, erhitzt weiter bis zur Zersetzung des Persulfats, siedet nochmals, setzt 10 ml 5%ige NaCl-Lösung hinzu und erhitzt bis zum Verschwinden der

Permanganatfärbung und 5—10 min darüber hinaus. Dann kühlt man ab und titriert die Summe Cr + V mit 0,05 n Mohrscher Salzlösung wie oben. Danach oxydiert man in bekannter Art das V mit Permanganat und titriert anschließend das Vanadium allein mit der 0,05 n Mohrschen Salzlösung. Ni und Mo stören nicht.

[1] Ž. anal. Chim. **13**, 682—685 (1958) [Russisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Gorki-Univ. Uralsk (UdSSR). A. v. WILPERT

Die Trennung von Vanadium, Molybdän und Wolfram läßt sich nach J. KORKISCH und A. FARAG[1] mit Hilfe eines *Anionenaustauschers* dadurch bewerkstelligen, daß die 3 Metalle Ascorbinatkomplexe unterschiedlicher Stabilität bilden, die verschieden stark vom Austauscher festgehalten werden. Bei der Elution mit 0,1 n Salzsäure wird das Vanadium quantitativ, Wolfram nur sehr wenig (1%) und Molybdän überhaupt nicht eluiert. Da Eisen, Chrom, Mangan usw. die Trennungsoperation nicht stören, kann das Verfahren zur *Bestimmung von Vanadium in Stählen* benutzt werden. Die negativ geladenen Ascorbinatkomplexe bilden sich bei einem p_H-Wert von 4—4,5, und haben folgende Farben: Vanadium(V) blau, Molybdän blau und Wolfram gelbgrün. Als Anionenaustauscher wird Amberlite IRA 400 in Cl-Form (0,1—0,3 mm) benutzt. Die Säulen sind früher beschrieben[2]. Der Austauscher wird mit 30 ml n Salzsäure und dann mit dest. Wasser säurefrei gewaschen. Dann werden 50 ml 2%ige Ascorbinsäurelösung (immer frisch bereitet), die mit verdünntem Ammoniak auf p_H 4 eingestellt ist (I), durchlaufen gelassen. — *Trennung des Vanadiums von Molybdän.* Eine Lösung mit 5 μg V und 500 μg Mo (in Form von Vanadat bzw. Molybdat) wird mit 20 ml 10%iger Ascorbinsäurelösung versetzt und auf 100 ml verdünnt. Dann stellt man die Lösung mit verdünntem Ammoniak auf p_H 4 und läßt sie mit einer Geschwindigkeit von 0,5 ml/min durch die vorbereitete Säule fließen. Dann wäscht man mit 30 ml I und mit 30 ml Wasser. Danach wird das Vanadium mit 100 ml 0,1 n Salzsäure eluiert und spektrophotometrisch bestimmt[3]. — *Trennung des Vanadiums von Wolfram.* Sie erfolgt auf die gleiche Weise wie zuvor beschrieben, ist aber etwas ungünstiger, weil wegen der schwächeren Bindung des Wolframkomplexes an den Austauscher nur etwa 10 μg V von nicht mehr als 1000 μg W getrennt werden können. — *Bestimmung des Vanadiums in Stählen.* 0,5 g Stahl werden in 50 ml konz. Salzsäure gelöst. Die auf 250 ml verdünnte Lösung bleibt über Nacht stehen und wird dann vom Kohlenstoff und ungelöster Wolframsäure abfiltriert. Von der mit n Salzsäure auf 500 ml aufgefüllten Lösung werden 5 ml in einer Quarzschale auf dem Wasserbade zur Trockene eingedampft. Der Rückstand wird in 1,5 ml 4 n Salzsäure gelöst und mit 80 ml Wasser in ein Becherglas gespült. Man gibt 20 ml 10%ige Ascorbinsäurelösung zu, stellt mit Ammoniak auf p_H 4 ein und gibt die Lösung auf die üblich vorbereitete Säule. Nach dem Durchlaufen wäscht man mit 50 ml I und mit 30 ml Wasser und eluiert das Vanadium mit 100 ml 0,1 n Salzsäure in einen 100 ml-Meßkolben. Zur spektrophotometrischen Bestimmung[3] wird das Eluat oder ein aliquoter Teil mit 1—50 μg V in einer Quarzschale auf dem Wasserbade eingedampft und der Rückstand vorsichtig geglüht. Nach dem Erkalten wird nach Zusatz von 5 ml 4 n Salzsäure noch einmal eingedampft. Das Vanadium wird dann mit 2 ml 0,05 n Salzsäure und anteilweise mit insgesamt 4 ml dest. Wasser in einen 10 ml-Meßkolben gebracht. Die weitere Verarbeitung erfolgt nach der bereits früher gegebenen Vorschrift[3]. Das im Stahl anwesende Chrom usw. stört nicht, ebenso sind Kobalt, Nickel und Aluminium ohne Einfluß. Titan, Zirkonium, Thorium und größere Mengen Kupfer sind schädlich.

[1] Mikrochim. Acta (Wien) **1958**, 646—658. Univ. Wien (Österreich). — [2] KORKISCH, J., A. FARAG u. F. HECHT: Mikrochim. Acta **1958**, 415; vgl. diese Z. **168**, 61 (1959). — [3] KHALIFA, H., u. A. FARAG: diese Z. **158**, 109 (1957). R. KLEMENT

Über Versuche zur mikrochemischen Niobbestimmung und zur Niob-Tantaltrennung mit Hilfe von Pyrrolidindithiocarbaminat berichtet H. Malissa[1]. Durch neue Versuche bestätigt der Verf. seine frühere Auffassung[2], daß wohl Niob mit einigen Carbaminaten gut reagiert, nicht aber Tantal. Mit Diäthyl- und Pyrrolidindithiocarbaminat reagiert eindeutig nur Niob, und zwar im p_H-Bereich von 2—6, wie qualitative Untersuchungen zeigten. Mit Pyrrolidindithiocarbaminat ist die Fällung quantitativ im Bereich zwischen p_H 4 und 5; bei p_H 3 werden 95% Nb_2O_5, bei p_H 6 65% Nb_2O_5 wiedergefunden; bei p_H 7 erfolgt keine Fällung mehr. Bei der Durchführung einer Anzahl von Niobbestimmungen wurde die Fällung bei p_H 4,5 mit 10%iger Natriumpyrrolidindithiocarbaminatlösung vorgenommen. Der ausgewaschene Niederschlag wurde bei 80° C getrocknet und der Nb-Gehalt mit Hilfe eines empirischen Faktors berechnet. Mengen von 1,75—16,9 mg Nb wurden mit einem mittleren Fehler von 3,4% wiedergefunden. Der Trenneffekt an reinen Niob-Tantallösungen wurde bis zu einem Verhältnis von Nb : Ta = 1 : 5 praktisch einwandfrei gefunden, was durch einige spektralanalytische Stichproben belegt wird. Bei höheren Tantalgehalten treten zu niedrige Werte auf. Eine quantitative Trennung von Niob und Tantal erscheint möglich.

[1] Mikrochim. Acta (Wien) **1958**, 726—730. Max-Planck-Inst. Eisenforschg., Düsseldorf. — [2] Malissa, H., u. E. Schöffmann: Mikrochim. Acta (Wien) **1955**, 187; vgl. diese Z. **150**, 280 (1956). S. Eckhard

Säuren des Schwefels. *Zur Mikrobestimmung von Schwefelwasserstoff* empfiehlt R. C. Bray[1] eine einfache Methode, die auf dem Prinzip der Mikrodiffusion beruht. Man verwendet die in Abb. 1 gezeigte Apparatur, wie sie ähnlich von R. H. Brown und Mitarb.[2] zur Ammoniakbestimmung konstruiert worden ist. — *Arbeitsweise.* Die Probelösung und 2 ml Phosphatpufferlösung (p_H 7) werden getrennt in die Apparatur eingebracht und erst gemischt, nachdem die Flasche (ihr Volumen beträgt 50 ml) verstopft worden ist. Das zusammengefaltete Filtrierpapier (⌀ 2,3 cm) wird zur Absorption des Schwefelwasserstoffs mit 0,01 ml einer Lösung von 10 g $(CH_3COO)_2Zn \cdot 2\,H_2O$ und 2,5 g $CH_3COONa \cdot 3\,H_2O$ in 50 ml Wasser befeuchtet. Falls unter anaeroben Bedingungen gearbeitet werden muß (z. B. bei der Analyse von Enzymproben), leitet man 5 min einen mit Wasserdampf gesättigten Stickstoffstrom durch die Apparatur, verschließt dann die Polyvinylchloridschläuche, mischt die Probe mit der Pufferlösung und läßt die Flasche etwa 8—10 min bei 120 U/min auf horizontalen Gummiwalzen rotieren (auch sonst ist eine Rotationsdauer von 8—10 min ausreichend). Anschließend wird das Filterpapier mit einer Pinzette herausgenommen und in ein Reagensglas übergeführt, das 3,5 ml einer 0,01%igen Lösung von Dimethyl-p-phenylendiaminsulfat in 1,5%iger Schwefelsäure enthält (die Lösung soll wöchentlich frisch bereitet werden). Das Reagensglas wird sofort verstopft. Man versetzt nach einiger Zeit mit 0,5 ml einer 2%igen Lösung von Ammoniumeisen(III)-sulfat in 1,5%iger Schwefelsäure (dazu wird der Stopfen nur einen Augenblick entfernt), mischt gut durch und mißt die Extinktion der erhaltenen Farbsalzlösung 1—10 min nach

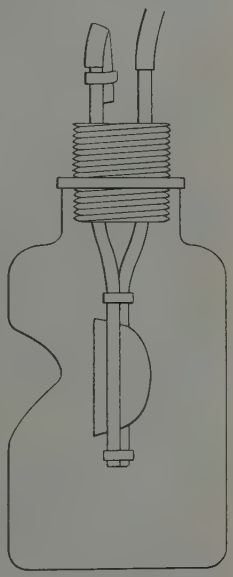


Abb. 1. Diffusionsapparatur zur Mikrobestimmung von Schwefelwasserstoff nach Bray

Zugabe der Eisen(III)-sulfatlösung bei 675 mμ unter Verwendung von 4 cm-Küvetten. An Hand einer Eichkurve (für einen Konzentrationsbereich von 0—3 μg H_2S) wird ausgewertet.

[1] Analyst **83**, 379—381 (1958). Royal Cancer Hosp. London (England). — [2] Brown, R. H., G. D. Duda, S. Korkes u. P. Handler: Arch. Biochem. Biophysics **66**, 301 (1957); vgl. diese Z. **162**, 396 (1958). K. Machner

Auf Grund der verschiedenen Äquivalent-Verhältnisse bei der Oxydation mit Jod und Brom, bestimmt L. Szekeres[1] einige Schwefelverbindungen nebeneinander. *Schwefelwasserstoff* und *Polysulfide* werden durch Jod zu Schwefel oxydiert, wobei je Mol 2 Grammäquivalente Jod verbraucht werden. 2 g-Äquiv. Jod oxydieren 1 Mol *schweflige Säure* zu Schwefelsäure und 1 g-Äquiv. 1 Mol *Thioschwefelsäure* zu Tetrathionsäure. Brom oxydiert alle zu Schwefelsäure, dabei verbraucht Schwefelwasserstoff 8, Polysulfid 8 + (x—1) 6, schweflige Säure 2 und Thioschwefelsäure 8 g-Äquiv. Brom. Die 4 Verbindungen werden in 4 Lösungsanteilen durch Oxydation mit Jod bzw. Brom, nach Kochen der angesäuerten Lösung mit Brom und nach Oxydation mit Brom und Titrieren der gebildeten Schwefelsäure bestimmt. Aus den Versuchsdaten werden die 4 Unbekannten mittels 4 Gleichungen berechnet.

[1] Magyar Kémiai Folyóirat **64**, 357 (1958) [Ungarisch]. (Mit dtsch. Zus.fass.) Agrarwiss. Univ., Budapest (Ungarn). J. Plank

Über die quantitative Oxydation von Thiosulfat, Tri-, Tetra- und Pentathionat zu Sulfat berichten R. A. Krause und D. H. Busch[1]. Die genannten Ionen werden in der Hitze durch Cer(IV)-ionen in 2 m Perchlorsäure quantitativ oxydiert, so daß sie nach diesem Verfahren bestimmt werden können. — *Ausführung.* 50,00 ml der 0,1 n Cer(IV)-reagenslösung (siehe unten) werden im Wasserbad auf 85° C erwärmt und mit 6 ml konz. Perchlorsäure sowie 25,00 ml der zu untersuchenden Lösung versetzt. Das Gemisch wird 5 min bei 85° C gehalten und dann auf 50° C abgekühlt. Unter Zusatz eines Tropfens einer 0,025 m Tris-(5-nitro-1,10-phenanthrolin)-eisen(II)-sulfatlösung (Nitroferroin) wird der Überschuß an Cer(IV) mit einer Standard-Na-Oxalatlösung bis zum Auftreten einer schwachen Rosafärbung zurücktitriert. Die Genauigkeit des Verfahrens ist besser als 1%. Störend wirken nur Dithionationen, da sie nur teilweise oxydiert werden. — *Cer(IV)-lösung.* 109,8 g Ammonium- bzw. 118,1 g Kaliumhexanitrocerat(IV) werden in 648 g 60%iger Perchlorsäure gelöst. Im Verlaufe einiger Stunden wird unter Rühren 1 l Wasser zugesetzt. Die Lösung wird durch eine Glasfritte filtriert, auf 2 l verdünnt und gegen eine Na-Oxalatlösung eingestellt.

[1] Analyt. Chemistry **30**, 1817—1819 (1958). State Univ. Columbus, Ohio (USA). H. Zimmer

L. Cavallaro, C. Bighi, G. Pancaldi und G. Trabanelli[1] berichten über *polarographische Untersuchungen an Polythionaten* (Wackenrodersche Flüssigkeit) und speziell über die polarographische Analyse des Hexathionations, sowie eines Gemisches von Tri- und Tetrathionat in 0,1 n Bariumchloridlösung mit 0,5% Seignettesalz und 0,01% Gelatine. Tri- und Tetrathionat liefern deutlich getrennte und der Konzentration proportional wachsende Stufen ($E_{1/2}$ = —1,21 bzw. —0,15V). In gleicher Weise lassen sich Gemische von Tri- und Pentathionat analysieren. Tetrathionat kann jedoch neben Pentathionat nicht analysiert werden, da die Reduktionspotentiale zu nahe benachbart liegen. Eine vorausgeschickte elektrochromatographische Trennung nach Durrum in 1%iger Seignettesalzlösung und Elektrolyse über 12 Std bei 100 V führt zu einer neuen Stufe, die als dem Hexa-

thionat zugehörig erkannt wird. Da reine Hexathionatlösungen an der Höhe der Stufe bei −0,66 V quantitativ analysierbar sind und da bewiesen wird, daß sich Pentathionat (0,018—0,072% $K_2S_5O_6 \cdot 1{,}5\ H_2O$) in der auf p_H 3 angesäuerten Lösung innerhalb 14 Std und bei 50° C quantitativ zu Hexathionat umsetzt, dessen Halbstufenpotential dann bei −0,38 V liegt, ist nunmehr auch die polarographische Analyse von Tetra- und Pentathionat-Gemischen möglich.

[1] Ann. Chimica (Rom) **48**, 466—477 (1958). Univ. Ferrara (Italien).

K. Cruse

Ein Verfahren zur Bestimmung von Sulfat durch Reduktion zu Schwefelwasserstoff entwickeln I. I. Volkov und E. A. Ostroumov[1] in Anlehnung an die von E. Rancke-Madsen[2] angegebene Methode. Die Sulfatreduktion zu H_2S erfolgt durch zweiwertiges Zinn in phosphorsaurer Lösung. Der Zersetzungsapparat von T. Kiba, T. Takagi, Y. Yoshimura und I. Kishi[3] wird insofern verbessert, als man die Zersetzung in einer Quarzpatrone (kleiner Rundbodenbecher) durchführt, der durch Phosphorsäure nicht geätzt wird. Das Reagens[3] stellt man her, indem man krist. $SnCl_2 \cdot 2\,H_2O$ (aus Zinn und Salzsäure in CO_2-Atmosphäre gewonnen) mit bei 300° C entwässerter Phosphorsäure bedeckt und bei nicht mehr als 300° C bis zum Austreiben von HCl erhitzt. Man bewahrt im Exsiccator über KOH oder $CaCl_2$ auf. — *Bestimmung.* Man erhitzt die Einwaage (enthaltend 0,5—5 mg S) mit dem Reagens auf maximal 300° C im CO_2-Strom, fängt den entwickelten Schwefelwasserstoff in 2 hintereinander geschalteten Kolben mit 25 ml Cd-Acetatlösung (25 g $Cd(CH_3COO)_2 \cdot 2\,H_2O$ + 1 ml CH_3COOH/Liter) auf 80—90 ml verdünnt, auf, löst das ausgeschiedene CdS in angesäuerter 0,02 n Jodlösung und titriert nach 20 bis 30 min den Jodüberschuß mit Thiosulfatlösung zurück. Kleine Chloridmengen (0,1 g) im Prüfstoff stören nicht, begünstigen sogar die Bestimmung; größere Chloridmengen (> 0,2 g) sind durch Eindampfen mit 3—4 Tr. Phosphorsäure zu entfernen (30—40 min bei 140—150° C). Nitrate sind mit konz. Salzsäure (3mal) abzudampfen. Ca, Ba, Fe, Al, Cr, Mn, Zn, Ni, Co sowie Cd, Pb und Bi stören nicht; Cu und Hg stören.

[1] Ž. anal. Chim. **13**, 686 –690 (1958) [Russisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Ozeanolog. Inst., Moskau. — [2] Acta chem. scand. **3**, 7, 773 (1949); vgl. diese Z. **133**, 371 (1951). — [3] Bull. chem. Soc. Japan **28**, 641 (1955); vgl. diese Z. **154**, 152 (1957). — T. Kiba, I. Akaza u. N. Sugishata: Bull. chem. Soc. Japan **30**, 972 (1957); vgl. diese Z. **165**, 60 (1959).

A. v. Wilpert

Ein spektralphotometrisches Verfahren zur Bestimmung der Konzentration von Schwefelsäure beschreiben E. Zimmerman und W. W. Brandt[1]. Bei einer eingehenden Untersuchung der Absorptionsspektren von 1,2,5,8-Tetrahydroxyanthrachinon (Chinalizarin) in Schwefelsäure verschiedener Konzentration, wurde gefunden, daß das Verhältnis der Absorptionen bei 535 mμ und 630 mμ mit steigender Schwefelsäurekonzentration stark abfällt. Das Verfahren ist anwendbar im Bereich von 85—99% H_2SO_4. Bei Werten über 99% H_2SO_4 steigt das Verhältnis wieder stark an. — *Ausführung.* Etwa 3—5 ml Säure (die exakte Menge braucht nicht bestimmt zu werden) wird mit einer geringen Menge Chinalizarin versetzt. Nachdem sich dieses gelöst hat, wird die Absorption bei 535 mμ und 630 mμ gemessen. Der Schwefelsäuregehalt wird einer Eichkurve entnommen in der das Absorptionsverhältnis 535/630 mμ gegen die H_2SO_4-Konzentration aufgetragen ist. Vergleiche mit titrimetrischen Bestimmungen zeigen, daß die Genauigkeit des Verfahrens ± 0,3% H_2SO_4 beträgt.

[1] Talanta (London) **1**, 374—376 (1958). Purdue Univ., Lafayette, Ind. (USA).

H. Zimmer

Zur Bestimmung von Selen(IV), Tellur(IV) und Zinn(IV) als Sulfid gibt G. B. S. Salaria[1] eine Änderung der Thiosalzzersetzungsmethode von I. K. Taimni und R. P. Agarwal[2] an. Nach Salaria bilden sich bei der Thiosalzzersetzung mit 2 n Salzsäure gelatinöse, schlecht filtrierbare und bei 100—110° C nicht ohne Zersetzung trockenbare Sulfide. Besser soll man nach folgenden Arbeitsvorschriften verfahren: *Selenbestimmung.* Die Selenitprobe wird mit 50—60 ml des 2 n Natriumsulfidreagenses[3] behandelt und die Säurenormalität der Lösung durch Zusatz von 12 n Salzsäure auf 6 n gebracht. Man erhitzt zum Sieden, wobei sich das gelbe Selensulfid orange färbt, läßt abkühlen, filtriert durch einen G-4-Glasfiltertiegel, wäscht mit dest. Wasser, trocknet 1 Std lang im Luftofen bei 95° C und wägt. 25—70 mg Selen lassen sich so mit einer Genauigkeit von +0,06 bis —0,2% bestimmen. — *Tellurbestimmung.* Diese Bestimmung läßt sich wie oben mit 12 n Salzsäure ausführen. Das Trocknen des Sulfides soll bei einer Temperatur von 105° C, aber nicht höher, vorgenommen werden. — *Zinnbestimmung.* Man behandelt mit dem 2 n Natriumsulfidreagens, zersetzt das gebildete Thiosalz durch Zusatz eines Überschusses an 2—3 n Essigsäure, wäscht den zur Peptisierung neigenden Niederschlag auf dem Filter mit heißer 2—3 n Essigsäure und anschließend mit Alkohol und Äther, trocknet im Vakuum und wägt.

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **19**, 604—605 (1958). Gov. Coll., Rohtak, Punjab (Indien). — [2] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **9**, 121 (1953); vgl. diese Z. **143**, 293 (1954). — [3] Taimni, I. K., u. G. B. S. Salaria: Anal. chim. Acta (Amsterdam) **13**, 28 (1955); vgl. diese Z. **150**, 279 (1956). Klaus Brodersen

Tellur. R. Ripan, Gh. Marcu und N. Pascu[1] beschreiben ein gewichtsanalytisches Verfahren zur schnellen Bestimmung von Tellur, das auf dessen Reduktion mit Thiosemicarbazid zum Metall beruht. Der gleichzeitig durch Zerfall des Thiosemicarbazids entstehende freie Schwefel wird durch ein Gemisch gleicher Volumina von Schwefelkohlenstoff und Äthanol in Lösung gehalten. Dieses Gemisch eignet sich als Lösungsmittel für den kolloiden Schwefel ganz allgemein besser als reiner Schwefelkohlenstoff, weil in homogener Phase gearbeitet wird. Die erhaltenen Tellurgewichte sind im Mittel um 3,63% zu hoch. Multipliziert man aber das Niederschlagsgewicht mit dem empirischen Faktor 0,96498, so sind die Resultate auf ± 0,3% genau. Die Empfindlichkeit der Reaktion beträgt 7,9 μg/0,001 ml Lösung. Au, Ag, Se, Cu und Bi müssen abwesend sein. — *Ausführung.* Man versetzt die etwa 0,1 g Tellur enthaltende Lösung mit 10 ml konz. Salzsäure und mit 50 ml des Schwefelkohlenstoff-Äthanolgemisches (1 : 1) und verdünnt mit 10 ml Wasser. Hierauf fügt man *tropfenweise* 10 ml 2%iger Thiosemicarbazidlösung zu (bei raschem Zusatz ergeben sich Tellurverluste) und läßt 5 min in der Kälte stehen. Dann erwärmt man 10—15 min lang auf 45—50° C, wobei sich der Niederschlag zusammenballt, filtriert nach dem Wiederabkühlen in einen Filtertiegel G 4, wäscht nacheinander mit Schwefelkohlenstoff, Äthanol und Äther, trocknet 30 min im Exsiccator über Phosphorpentoxyd und wägt. Das richtige Tellurgewicht ergibt sich wie angegeben durch Multiplikation mit dem Faktor 0.96498.

[1] Comun. Acad. Republ. Popul. Romîne **8**, 467—471 (1958) [Rumänisch]. (Mit franz. Zus.fass.) A. Kurtenacker

D. P. Ščerbov und A. I. Ivankova[1] berichten über die Möglichkeiten der *fluorimetrischen Bestimmung von Tellur mit Rhodamin S.* In bezug auf den Einfluß von Fremdionen wird festgestellt, daß unter den Bedingungen der Tellurbestimmung Gallium stärker fluoresciert als Te; Sb^{3+} und Sn^{2+} fluorescieren etwa gleich stark, Mo, Sn^{4+} und Re schwach, In, Tl, Hg und Ag noch weniger. Eine geringe Fluorescenz zeigen auch Pb, Se, Th und Zn in Mengen von 5—10 mg. Die

Fluorescenz des Tellurs wird gelöscht von Fe, Ce^{4+}, Au, Vanadat und Chromat. Die Abtrennung des Tellurs von der Hauptmenge der anderen Elemente erfolgt durch Extraktion mit Benzol-Äther (2:1) aus 5—7%iger salzsaurer Lösung. Bei geringen Te- und Se-Gehalten kann etwas Selen (etwa 1 mg) als Kollektor zugesetzt werden. Es werden 0,5—1,0 bis 15 μg Te/ml erfaßt. — *Arbeitsweise.* Der Aufschluß und die Trennung von Selen und Tellur erfolgen wie üblich. Es wird in soviel Salzsäure (1:4) gelöst, daß die optimale Menge Te (1—15 μg) in 5—7%iger salzsaurer Lösung vorliegt. Man versetzt 2 ml dieser Lösung mit 0,4 ml 0,5%iger Rhodamin S-Lösung (in 1:4 verd. Salzsäure), gibt nach Durchmischen 3 ml Benzol-Äthergemisch (2:1) zu und schüttelt 1 min. Nach Trennung der Schichten, gewöhnlich innerhalb 10 min, vergleicht man die Fluorescenz bei Bestrahlung mit UV-Licht mit der von Standardlösungen. Die Methode gibt genaue Resultate, sie ist bedeutend zeitsparender als die üblichen Verfahren und kommt mit geringeren Einwaagen (0,1—0,5 g) aus.

[1] Zavodskaja Laborat. **24**, 1346—1349 (1958) [Russisch]. Kasach. Inst. mineral. Rohstoffe. K. Hertzog

Chrom. *Die Oxydation von Chrom* nach der Methode von G. E. P. Box und K. B. Wilson[1] verläuft nach H. Kitagawa und N. Shibata[2] am besten, wenn das Mischungsverhältnis Phosphorsäure:Perchlorsäure 0,4 ± 0,05 beträgt und das Reaktionsgut 3,5 ± 0,5 min auf 203 ± 1° C erhitzt wird. Zum Lösen von Chromstählen dient eine Mischung aus 500 ml Perchlorsäure (D 1,6), 200 ml Phosphorsäure (D 1.7), 100 ml Salpetersäure (D 1,4) und 200 ml Wasser. Nach der Reduktion von Mangan(III) mit 2%iger Natriumazidlösung wird mit $FeSO_4$- und $KMnO_4$-Lösung titriert.

[1] J. R. Stat. Soc. B, **13**, 1 (1951). — [2] Jap. Analyst **7**, 619—623 (1958). [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass. ref.) Hitachi Central Res. Lab., Kokubunjimachi, Tokyo (Japan). G. Denk

Ein Verfahren zur Schnellbestimmung von Chromat beschreibt Y. Kobayashi[1]. Mit Bleiacetat behandeltes Silicagel wird in eine Glasröhre gefüllt und diese in die auf Chromat zu prüfende Lösung getaucht. Aus der Länge der gelb gefärbten Zone kann man auf Grund einer Eichskala die Chromatmenge ermitteln. Nach diesem Verfahren lassen sich 5—800 ppm Chromat bestimmen.

[1] Jap. Analyst **7**, 560—564 (1958) [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass. refer.) Yokohama Nat. Univ. (Japan). H. Zimmer

Über die argentometrische Bestimmung von Halogenid- und Cyanidionen mit Dithizon als Indicator berichtet E. E. Archer[1]. Die Bestimmung von Halogenidionen sowie Cyanidionen gelingt in Wasser-Aceton- und Wasser-Alkoholgemischen. Bei der Chloridbestimmung darf der Wassergehalt des Gemisches 3% nicht überschreiten. Als Titrationslösung wird Silbernitrat in n-Isopropylalkohol angewandt, während bei der Bromid-, Jodid- und Cyanidlösung $AgNO_3$ in wäßriger Phase benutzt wird. Die beschriebenen Methoden werden auch zur Untersuchung von organischen Substanzen herangezogen. Die erhaltenen Ergebnisse sind sehr genau. Die umfangreichen Arbeitsvorschriften, die sich zur kurzen Wiedergabe nicht eignen, sind dem Original zu entnehmen.

[1] Analyst **83**, 571—579 (1958). Distillers Company Ltd., Great Burgh, Epsom, Surrey (England). H. Zimmer

Rhenium. R. J. Magee, R. D. Reid und C. L. Wilson[1] berichten, daß die Rhenium(V)-lösung, die man aus der Perrhenatlösung durch Reduktion mit Wismutamalgam in 18 n Schwefelsäure erhält[2], beim Stehen ihre Farbe von Blau

in tiefes Purpur ändert. Gleichzeitig scheidet sich ein schwarzer Niederschlag ab. Es handelt sich offenbar um eine Disproportionierung von Rhenium(V) in die 4- und 6-wertige Form. Kaliumperrhenatlösungen in Schwefelsäure, deren Konzentration mindestens 34 n ist, erhalten beim Stehen die gleiche Färbung. Es wird angenommen, daß hier zunächst eine Reduktion durch Verunreinigungen der Schwefelsäure eintritt, gefolgt von der oben gekennzeichneten Disproportionierung. Ähnliche Wertigkeitsänderungen vollziehen sich nach der Beobachtung der Verff. in Lösungen von Ammoniumchloro-iridat, aber nicht in Lösungen von Ammoniumchloro-osmat. Die Verhältnisse sollen noch näher untersucht werden.

[1] Talanta (London) **1**, 410–411 (1958). Queen's Univ. Belfast (Nord-Irland). — [2] Spitzy, H., R. J. Magee u. C. L. Wilson: Mikrochim. Acta (Wien) **1957**, 354; vgl. diese Z. **162**, 66 (1958). A. Kurtenacker

Die Trennung von Eisen(III), Aluminium und Kupfer führen T. Takahashi und S. Emura[1] durch chromatographische Trennung an Alginsäure[2] als Ionenaustauscher aus. Die Alginsäure (60—90 mesh) befindet sich in einer Säule von 1 cm lichter Weite und 42 oder 60 cm Länge. Die Trennung von 50—100 mg Metallionen erfolgt durch aufeinanderfolgende Elution mit verd. Schwefelsäure. Zum Beispiel wird aus einer Mischung von Aluminium und Eisen(III) jenes durch etwa 200 ml 0,04 n Schwefelsäure und dieses durch etwa 300 ml 0,1 n Säure eluiert. Kupfer und Eisen werden nacheinander durch etwa 600 ml 0,02 n Schwefelsäure bzw. 300 ml 0,1 n Säure getrennt. Einige Beleganalysen zeigen die Brauchbarkeit des Verfahrens an, die noch dadurch erhöht wird, daß die Banden der adsorbierten Metallionen deutlich gefärbt sind.

[1] Jap. Analyst **7**, 568—571 (1958) [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass. refer.) Univ. Tokyo (Japan). — [2] Specker, H., u. H. Hartkamp: diese Z. **140**, 167 (1953); Specker, H., M. Kuchtner u. H. Hartkamp: diese Z. **141**, 33 (1953).
R. Klement

Palladium. Ju. A. Bankovskij und A. F. Ievinš[1] beschreiben ein Verfahren zur *photometrischen Bestimmung von Palladium* mit 8-Mercaptochinolin (Thiooxin). Palladium gibt mit Thiooxin einen Niederschlag von der Formel $Pd(C_9H_6NS)_2 \cdot H_2O$, der sich aus stark saurer und auch stark alkalischer Lösung mit Chloroform, Chlor- oder Brombenzol mit rosa bis orange Farbe ausschütteln läßt. In CCl_4, Diäthyläther, Amylacetat, CS_2 ist der Niederschlag schwer, in aliphatischen Kohlenwasserstoffen unlöslich. Die Lösung in Chloroform besitzt Maxima bei 272, 286 und 485 mμ. Das Lambert-Beersche Gesetz ist bei 485 mμ bis zur Konzentration 27 μg Pd/ml (6 n Salzsäure) erfüllt. 2 μg Pd können noch bestimmt werden. Al, Ti, Zr, Hf, Th, Cr, Co, Ni, Zn, Cd, Pb, Mn, Tl, Sn, W, Sb, Bi, As, U, Rh, Ir und Ge stören die Palladiumbestimmung nicht. Os, Ru, Pt, Cu, Ag, Au und Hg können mit Thioharnstoff maskiert werden. Fe^{3+} stört in 6 n Salzsäure nicht in Mengen von 80 mg. Größere Mengen, (bis 200 mg) müssen mit Natriumhypophosphit (reduziert nicht Pd!) reduziert und durch Zugabe von 15 ml gesätt. Oxalsäurelösung maskiert werden. Größere Mengen (mehr als 5—6 mg) Hg, Ag und Au erschweren die Trennung der Schichten nach der Extraktion. Deshalb gibt man nach dem Ausschütteln 5—10 ml 8%ige Thioharnstofflösung dazu und schüttelt nochmals durch. Mo in Mengen über 20 μg stört die Bestimmung. Der Extrakt ist in Gegenwart von 5 mg Mo intensiv braun gefärbt. Man muß dann die organische Lösung 5—7 min mit 60 ml 8 n Salzsäure ausschütteln und dies notfalls wiederholen, bis die Lösung rein rosa gefärbt bleibt. — *Analysengang.* Zu 20—25 ml Analysenlösung in einem Scheidetrichter gibt man das gleiche Volumen konz. Salzsäure, 1,5 ml 8%ige Thioharnstofflösung und dann 5 ml einer 4—5%igen Lösung von Thiooxin in 6 n Salzsäure. Das Palladiumthiooxinat extrahiert man mit 10 ml Chloroform durch

5minutiges kräftiges Schütteln. Man trennt den Extrakt ab, filtriert ihn durch einen Wattebausch und photometriert in einer 10 mm-Küvette bei 485 mμ. Eine Eichkurve wird entsprechend aufgenommen. Der Einfluß von Fe und Mo wird wie oben beschrieben beseitigt.

[1] Ž. anal. Chim. **13**, 507—512 (1958) [Russisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Chem. Inst. Akad. Wiss. d. Lettischen SSR, Riga. H. Nieswand

IV. Spezielle analytische Methoden

1. Analyse von Lebensmitteln

Bei der Isolierung von wasserlöslichen Farbstoffen aus Lebensmitteln geben E. L. Krugers Dagneaux und A. J. Weide[1] dem Verfahren von H. Thaler und G. Sommer[2] den Vorzug, gegenüber der von H. Onrust und F. Hoeke[3] empfohlenen Arbeitsweise, bei der nach M. Mottier und M. Potterat[4] mit Chinolin die künstlichen Farbstoffe extrahiert werden. Das letzte Verfahren ist umständlich und wegen des unangenehmen Geruchs lästig. Das Verfahren von Thaler und Sommer bereitet zwar bei eiweißhaltigen Lebensmitteln Schwierigkeiten, doch gelingt es durch Extraktion mit 5%igem Ammoniak in 70%igem Alkohol den Farbstoff zu isolieren, allerdings nicht ohne Begleitstoffe, die im Chromatogramm stören, so daß Mischchromatogramme erforderlich werden.

[1] Chem. Weekbl. **54**, 675 (1958) [Holländisch]. Lab. N.V.P. de Gruyter & Zn., 's-Hertogenbosch (Niederlande). — [2] Z. Lebensmittel-Unters. u. -Forsch. **97**, 441 (1953); vgl. diese Z. **144**, 279 (1955). — [3] Chem. Weekbl. **54**, 465 (1958); vgl. diese Z. **167**, 367 (1959). — [4] Mitt. Gebiete Lebensmittelunters. Hyg. **44**, 293 (1953). L. Acker

Zur Bestimmung des Anilinpunktes in Fetten benutzt man nach H. P. Kaufmann, J. G. Thieme und R. Scholz[1] die Mehrphasen-Refraktometrie. Dazu erwärmt man getrocknetes, frisch destilliertes Anilin und das zu prüfende Fett im Wasserbad bis zur homogenen Lösung und bringt 1 Tr. davon auf das Prisma des auf die entsprechende Temperatur vorgeheizten Abbé-Refraktometers. Mit Hilfe eines Thermostaten kühlt man langsam (0,3° C/min) ab und liest jeweils Brechungsindex und Temperatur ab. Im Augenblick der Entmischung erscheinen zwei Brechungslinien nebeneinander, wodurch der Entmischungspunkt charakterisiert ist. Es ist dies wesentlich genauer als die mit dem Auge zu ermittelnde Trübung der Fett-Anilinmischung. Zur Bestimmung der Mischungslücke erniedrigt man die Temperatur weiter und notiert jeweils Temperatur und Brechungsindices beider Phasen. Die Mischungslücken zwischen Anilin und Fett sind bei tiefer Temperatur breiter als bei höherer Temperatur, d. h. die eine Phase wird mit kleiner werdendem t fettreicher, die andere fettärmer. Mit Hilfe dieser Methode läßt sich der kritische Punkt der Mischungslücke leicht bestimmen. Die kritische Konzentration entspricht nicht immer der üblichen Konzentration von 20% zur Bestimmung des Anilintrübungspunktes. Zum Vergleich der Mischungslücken verschiedener Fette bildet man für jede Temperatur den Mittelwert der beiden Brechungsindices und erhält somit eine Gerade, die die Kurve im kritischen Punkt schneidet. Ein so erhaltenes t-n-Diagramm läßt sich leicht in ein Temperatur-Konzentrations-Diagramm umformen. Mit Hilfe der Mischungslücke ist der Nachweis von Fremdfett möglich. An zahlreichen Beispielen werden die Möglichkeiten der Methode diskutiert.

[1] Fette u. Seifen **60**, 957—963 (1958). Dtsch. Inst. Fettforschg., Münster i. W. B. Rossmann

Butter. Im Auftrage des Internationalen Milchwirtschaftsverbandes untersuchten W. Mohr und H. Dittmann[1] die Möglichkeiten für eine Einheitsmethode zur *Wassergehaltsbestimmung in Butter*. Er ergab sich, daß die „Deutsche Einheitsmethode (Schnellmethode)" auch für Schiedsanalysen im internationalen Handel anwendbar ist. Die Trocknungsmethoden im Trockenschrank mit Zugabe von Verteilungsmitteln sind ebenfalls brauchbar aber zeitraubender. Das Homogenisieren der Butter vor der Untersuchung erwies sich, selbst bei Anwendung eines gut konstruierten Homogenisators. als unzweckmäßig. Besonders bei zur Wasserlässigkeit neigender Winterbutter kann sowohl ein zu hoher als auch ein zu niedriger Wassergehalt nach der Homogenisierung gefunden werden. Die feinste Wasserverteilung weist Butter auf, die nach dem Alfa-Süßrahmbutterverfahren gewonnen wird.

[1] Milchwissenschaft **13**, 506—510 (1958). B. Rossmann

Zur Bestimmung des fettfreien Milch-Trockenmassegehaltes und des Fettgehaltes der Butter schlagen W. Mohr und U. Grigull[1] als Einheitsmethode vor, den Wassergehalt und die fettfreie Trockenmasse analytisch festzustellen und durch Differenzbildung den Fettgehalt = 100 — (Wassergehalt + fettfreie Trockenmasse) zu ermitteln. Die Wassergehaltsbestimmung geschieht dabei nach der „Deutschen Einheitsmethode". Die fettfreie Trockenmasse wird durch Einwägen von 8—10 g Butter auf 0,001 g genau in ein 250 ml-Becherglas bestimmt, das auf elektrischer Heizplatte erwärmt wird, bis alles Wasser verdampft ist. Zur Kontrolle des Wassergehaltes wird das Becherglas nach Erkalten im Exsiccator zurückgewogen. Dann wird der Inhalt auf 40° C erwärmt und das Fett mit heißem Petroläther (Siedepunkt 50—70° C) gelöst. Der Inhalt wird in einen sauberen, getrockneten und gewogenen Glasfiltertiegel G 3, der an eine Saugflasche angeschlossen ist, übergeführt. Mit Spritzflasche mit heißem Petroläther und Gummiwischer wird nachgespült, so daß sich der gesamte Rückstand auf dem Filter befindet. Der Rückstand wird dabei aufgewirbelt. Anschließend wird der Filtertiegel $^1/_2$ Std bei 103—105° C getrocknet, abgekühlt und gewogen bis Gewichtskonstanz erreicht ist. Die Fehlergrenze beträgt $\pm 0{,}02\%$. Bei gesalzener Butter muß das Kochsalz mit heißem Wasser ausgewaschen werden, das durch die übliche Titration mit 0,1 n Silbernitratlösung bestimmt wird. Der Kochsalzgehalt muß von der gesamten fettfreien Trockenmasse in Abzug gebracht werden, um den Gehalt an fettfreier Milchtrockenmasse zu erhalten.

[1] Milchwissenschaft **13**, 510—513 (1958). B. Rossmann

Zur Bestimmung von kleinen Jodmengen in jodiertem Salz verbessern V. Pliška und D. Rykl[1] die polarographische Methode von J. V. A. Novák[2] dadurch, daß sie Cadmiumion als inneren Standard verwenden. Nach Oxydation des Jodids zu Jodat wird also eine bekannte Menge des Cadmiumsalzes zugesetzt und die Jodat- und Cadmiumstufen werden registriert. Ihre Höhe gibt dann die Unterlage zur Berechnung des ursprünglichen Jodgehaltes (Methode der Stufenquotienten). Bei einem ganz geringem Jodidgehalt wird eine bekannte KJ-Menge zugesetzt, die dann abgezogen werden muß. — *Ausführung.* Man löst 10 g Kochsalz in 35 ml Wasser, setzt 1 ml KJ-Lösung (50 mg in 1,000 ml) zu, alkalisiert mit 1 Tr. 1 n NaOH-Lösung, gibt 2,5 ml Hypobromitlösung (50 ml gesätt. Bromwasser mit 20%iger Natronlauge bis zur schwach grünen Farbe versetzt) zu und beseitigt nach 5 min den Überschuß mit 1,5 ml gesättigter Na_2SO_3-Lösung. Dann werden 0,8 ml 25%ige Ammoniaklösung und 5 ml 10^{-3} m $CdSO_4$-Lösung zugesetzt. Nach weiterem Zusatz von 1 ml $0{,}5\%$iger Gelatinelösung und nach dem Auffüllen auf 50 ml wird im Bereiche 0,4—1,4 V polarographiert. ($t = 4{,}4$ sec, $m = 1{,}28$ mg/sec, Temp. 18,5 bis 20,5° C.)

[1] Československ. Farmac. **7**, 515—516 (1958) [Tschechisch]. (Mit russ. dtsch. u. engl. Zus.fass.) Chem.-technol. Hochsch. Prag (ČSR). — [2] Chem. Listy **47**, 903 (1953); vgl. diese **Z. 141**, 438 (1954). Z. Stejskal

Zum Nachweis fremder schärfender Verbindungen im ätherischen Öl von Capsicum, gemahlenem Capsicum und Chilligewürzen gibt P. H. Todd jr.[1] eine einfache Methode an. Das schärfende Prinzip der Capsicum-Arten, das Capsaicin, ist das Isodecylensäureamid des Vanillylamins, enthält also eine ungesättigte Säure, während die synthetischen Präparate gesättigte Fettsäuren enthalten. Der Nachweis beruht darauf, daß bei Oxydation die ungesättigte Säure aufgespalten wird, wobei die Schärfe verloren geht, während unter den gleichen Bedingungen die gesättigte Fettsäure der synthetischen Verbindungen und damit ihre Schärfe unverändert bleibt. Eine geschmackliche Prüfung nach erfolgter Oxydation vermag daher über die Verfälschungen Auskunft zu geben. Aus dem Ätherextrakt der zu untersuchenden Gewürze oder aus den Capsicumölen wird das schärfende Prinzip mit 70%iger Essigsäure ausgezogen. Nach Filtrieren werden 5 ml dieser Lösung mit 2 Tr. 40%iger Kaliumchromatlösung versetzt und nach Umrühren 2 Std stehen gelassen. 2 Tr. dieser Lösung rührt man in 100 ml Wasser ein. Wird bei der geschmacklichen Prüfung dieser Lösung keine Schärfe beobachtet, dann hat das Öl oder der Extrakt nur Capsaicin enthalten, andernfalls hat eine synthetische Verbindung vorgelegen.

[1] Food Techn. **12**, 468—469 (1958). Spice Extr. Co., Kalamazoo, Mich. (USA). L. Acker

Über den Nachweis und die halbquantitative Bestimmung von Indol-3-carbonsäure, Ascorbigen und 3-Indolylacetonitril im Blumenkohl und Kohl berichtet Ž. Procházka[1]. Die Versuche zeigen, daß die Indol-3-carbonsäure in den Pflanzen der Oleracea-Gattung von vornherein anwesend ist und nicht erst bei der Isolation aus Ascorbigen als Artefact entsteht, wie früher angenommen wurde. — *Ausführung.* Die gut zerkleinerten Pflanzenteile werden mit etwa 3% ihres Gewichtes an Chloroform abgetötet und nach 30 min ausgepreßt, wobei ein Saft vom pH-Wert etwa 6 erhalten wird. 75 ml Saft schüttelt man dann fortschreitend mit 75 ml Petroläther, zweimal mit je 70 ml Äther und je einmal mit 65 ml Äthylacetat und 60 ml n-Butanol aus. Die organischen Extrakte werden bei Raumtemperatur im Vakuum bis zur Trockne abgedampft, der Rückstand wird gewogen und in 1 ml Lösungsmittel (Benzol oder Äthylacetat) gelöst. 30 μl dieser Lösung bringt man auf Whatman Papier Nr. 1, chromatographiert mit Tetrachlorkohlenstoff-Essigsäure (98:2)[2] und entwickelt mit Formaldehyd-Salzsäuregemisch[2]. Es ergeben sich rote Flecke von Indol-3-carbonsäure, 3-Indolylacetonitril, Ascorbigen B und A und von anderen nicht näher untersuchten Substanzen. Die halbquantitative Bestimmung kann durch visuellen Vergleich der Flecken mit den von Standardlösungen erfolgen. In den ursprünglich erhaltenen organischen Extrakten kann der Ascorbigengehalt maßanalytisch bestimmt werden[3].

[1] Chem. Listy **52**, 1364—1366 (1958) [Tschechisch]. Chem. Inst. Akad. Wiss. Prag (ČSR). — [2] Procházka, Ž.: Chem. Listy **47**, 1643 (1953); vgl. diese Z. **142**, 364 (1954). — [3] Šanda, V., u. Ž. Procházka: Českoslov. Farmac. **4**, 63 (1955); vgl. diese Z. **151**, 203 (1956). M. Hřivnáč

Vitamine. *Ein neues spektrophotometrisches Verfahren zur Bestimmung von Vitamin A* ist von M. Jakovljevic[1] angegeben worden. Es beruht auf der Messung einer roten Färbung, die sich in Chloroformlösungen von Vitamin A nach Zugabe von Acetanhydrid und Phosphorwolframsäure bildet. — *Arbeitsweise.* Aliquote Teile einer Lösung von Vitamin A in Chloroform, die 50—300 iE enthalten, werden in 25 ml-Meßkolben pipettiert und mit Chloroform auf 15 ml mit Hilfe eines Meßzylinders verdünnt. 2 ml Acetanhydrid werden zugegeben. Nach Umschütteln fügt man 0,15 ml einer Lösung von Phosphorwolframsäure in Äthylacetat (0,3 g Phosphorwolframsäure werden in 10 ml Äthylacetat gelöst, dem vorher 0,15 ml Wasser

zugesetzt worden sind; die Lösung ist wenigstens zwei Wochen haltbar) zu und schüttelt wieder um. Die Meßkolben werden 15 min lang in ein Wasserbad von 50° C (± 1° C) gestellt und dabei 5—6 mal umgeschüttelt. Die Farbbildung setzt nach 3—4 min ein, der zuerst blaue Farbton geht über Blauviolett in Rosa bis Rot über. Der Inhalt der Meßkolben wird unter fließendem Wasser abgekühlt, dann 30 min im Dunkeln stehen gelassen. Man füllt mit Chloroform auf, läßt weitere 30 min zur Stabilisierung der Farbe in absol. Dunkelheit stehen. Die Extinktion wird gegen eine Chloroformblindprobe bei 538—540 mμ in 2 cm-Küvetten gemessen. — *Konzentrate* mit 50000 iE Vitamin A je Gramm können ohne Verseifung bestimmt werden. In diesem Falle muß auch die Eichkurve ohne Verseifung aufgestellt werden. Bei Vitamin A-Präparaten mit weniger als 3000 iE/g ist dieses Verfahren nur anwendbar, wenn anstelle von 0,15 ml Phosphorwolframsäurelösung nur 0,04 ml genommen werden. Bei Aufstellung der Eichkurve mit Vitamin A-acetatlösungen in Chloroform zeigt es sich, daß das Beersche Gesetz im Bereich zwischen 50 iE/25 ml und 300 iE/25 ml erfüllt ist. Zur Aufstellung der Eichkurve mit Vitamin A-Alkohol wird folgendermaßen verfahren: 10 ml einer Vitamin A-acetatlösung in Chloroform (11,4 mg/100 ml) werden in einem Erlenmeyer-Kolben (100 ml) im CO_2-Strom zur Trockne bei einer Temperatur nicht über 40° C eingedampft. Der Rückstand wird sofort mit 10 ml 1 n alkoholischer Kalilauge aufgenommen und 20 min unter leichtem Kochen am Rückflußkühler verseift. Nach Abkühlen pipettiert man 25 ml Benzol zu, schüttelt um, überführt in einen 100 ml-Scheidetrichter ohne Nachspülen, fügt 10 ml einer 1 n Kalilauge (wäßrig) zu, schüttelt 15—20 sec lang um und verwirft nach 5 min die untere trübe Schicht. Die obere Schicht wird mit 10 ml einer 0,5 n wäßrigen Kalilauge unter vorsichtigem Umschütteln und dann 5 mal jeweils mit 10 ml Wasser gewaschen. Die verbleibende Benzollösung wird mit 1 g wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet. 10 ml dieser Lösung werden in einem Erlenmeyer-Kolben im CO_2-Strom nicht über 40° C zur Trockne eingedampft, der Rückstand sofort in Chloroform aufgenommen und zu 50 ml aufgefüllt. Bei Fischleberölen oder Konzentraten wird in gleicher Weise verfahren, wobei die Einwaagen entsprechend gewählt werden bzw. die Verdünnungen der Vitamin A-Lösungen schließlich so gehalten werden, daß die Messung im Konzentrationsbereich zwischen 50 und 300 iE/25 ml erfolgt.

[1] Pharmac. Weekbl. **93**, 585—593 (1958). Lab. Royal Pharm. Soc., Utrecht (Holland). L. Acker

Die polarographische Unterscheidung einiger Vitamine des B-Komplexes (Thiamin, Lactoflavin, Nicotinsäureamid, Folsäure) hat R. Pletticha[1] studiert und kommt zu dem Ergebnis, daß die polarographische Untersuchung für die Kontrolle von Vitaminpräparaten gut geeignet ist. Sie erlaubt auch, Alterungserscheinungen in solchen Präparaten — z. B. die Bildung von Thiamindisulfid aus Thiamin — zu verfolgen. Für die Vitaminuntersuchung in natürlichem Material ist die polarographische Methode jedoch wegen der großen Menge störender Stoffe und der geringeren Empfindlichkeit, die etwa $^1/_{100}$ der Luminescenzmethoden beträgt, nicht geeignet.

[1] Pharmazie **13**, 622—627 (1958). Forsch.-Inst. Pflanzenprod., Prag-Ruzyně (ČSR). L. Acker

Über die Methodik der Ascorbinsäurebestimmung bei Äpfeln berichtet N. Rootsi[1]. In einem Mixgerät werden Apfelmasse und 5%ige Metaphosphorsäure im gleichen Verhältnis gemischt, wobei die Apfelstücke unmittelbar in die abgewogene Metaphosphorsäure geschnitten werden. Vom Brei werden 20,0 g sofort abgewogen und in einem 200 ml-Meßkolben mit dest. Wasser und Metaphosphorsäure in einem

solchen Verhältnis versetzt, daß ein Extrakt in 2,5%iger Metaphosphorsäure entsteht. Nach Verschließen des Kolbens wird durchgemischt und einige Stunden im Dunkeln stehen gelassen. Vor dem Titrieren gießt man durch Gaze. Auf das früher im Institut des Verf. übliche Kochen unter Zuleiten von CO_2 kann verzichtet werden, wie diesbezügliche Untersuchungen gezeigt haben. Für eine scharfe Erkennung des Umschlagpunktes bei der Titration mit 2,6-Dichlorphenolindophenol(DIP) wird die Messung der Extinktion während der Titration und bei Zufügen von Überschuß sowie anschließende graphische Auswertung empfohlen. Für noch besser wird folgender Weg gehalten: 5 ml Extrakt und 0,5 ml 5%ige Natriumacetatlösung werden in je 4 Gläschen des Hilgercolorimeters (3 zur Bestimmung, 1 zum Vergleich) gegeben. Vor und nach jeder Zugabe von DIP wird der Extinktionswert der Trübheit und Anthocyanfarbe (t) gemessen. Bei der Annäherung an den Umschlagspunkt wird mitunter eine leichte Steigerung der Extinktionswerte beobachtet. Man fügt dann nur kleine Mengen an DIP (0,01 ml) hinzu, bis aus dem Vergleich mit der unbehandelten Probe gegen Licht ein geringer rötlicher Ton erkennbar wird (visueller Umschlagspunkt). Dessen Extinktionswert (u) wird bestimmt, die verbrauchte Menge an DIP sei dabei V. Eine oder zwei weitere Zugaben von je 0,1 ml DIP dienen zur Bestimmung der Extinktionszunahme je 0,1 ml DIP. Ist diese geringer als die mit reiner Ascorbinsäure in Metaphosphorsäure + Natriumacetatlösung ermittelte Steigerung des Extinktionswertes (d) (gleiche Flüssigkeitsmenge wie beim visuellen Umschlagspunkt vorausgesetzt), so müssen störende Stoffe anwesend gewesen sein. Der colorimetrische Umschlagspunkt errechnet sich zu $K = V - (u - t)/d$. Der mittlere Verbrauch an DIP wird dann gefunden zu $X = (K + V)/2$. Zur Erhöhung der Genauigkeit sollen die Titrationen zwei- bis dreimal wiederholt werden.

[1] Acta Agric. scand. **8**, 117—130 (1958). Staatl. Inst. Gartenbau, Alnarp (Schweden). L. Acker

4. Analyse von biologischem Material

Oscillographische Polarographie der Nucleinsäuren und ihrer Bestandteile. E. Paleček[1] hat in oscillographisch-polarographischen Untersuchungen nach dem Heyrovský-Verfahren (Aufnahme von $dV/dt = f(V)$-Oscillogrammen) festgestellt, daß *Adenin* in 2 n Schwefel- oder Ameisensäure noch in einer Konzentration von 0,4 μg/ml, *Guanin* in 2 n Ammoniumacetatlösung noch bei einer Konzentration von 5 μg (anodischer Einschnitt) und *Cytosin* am kathodischen Einschnitt in 2 n Schwefel- oder Ameisensäure, und daß alle drei Basen auch als Nucleoside oder Nucleotide gebunden nachweisbar sind. *Desoxycytidylsäure* z. B. ist bis hinab zu 4 μg/ml nachweisbar. *Uracil* und *Thymin* lassen sich nur in natronalkalischer Lösung an zwei Einschnitten erkennen. Ein 20facher Überschuß beider stört die Analyse von *Adenyl-*, *Guanyl-* sowie *Desoxycytidylsäure* nicht. In Kaliumchloridlösung unterscheiden sich die Oscillogramme von *DNS* und *RNS*. In Co^{III}-, Co^{II}- und in Ni-Testlösung sind Eiweißstoffe neben DNS nachweisbar.

[1] Naturwissenschaften **45**, 186—187 (1958). Biophysik. Inst., Akad. Wiss., Brno (Brünn) (ČSR). K. Cruse

Über den Nachweis der β-Glucuronidase auf der Hautoberfläche berichtet G.-K. Steigleder[1]. — *Ausführung.* Entweder werden Schweiß und Talg der Hautoberfläche in Durchschlagpapier aufgesaugt oder es werden Schnitte der Fußsohlenhaut von 20 μ Dicke hergestellt und diese Präparate mit oder ohne Fixierung in Formalin (4%ig, neutral, eiskalt, 2 Std) 18 Std bei 37° C inkubiert. Das Inkubationsgemisch besteht aus 30 mg 6-Brom-2-naphthyl-β-D-glucuronid in 5 ml absolutem

Alkohol, 20 ml Citronensäure-Phosphatpuffer (p_H 4,9) und 75 ml Wasser. Das entstandene 5-Brom-2-naphthol wird mit Diazoblau B nachgewiesen. Die Präparate müssen gleich betrachtet werden, da der Farbstoff lipoidlöslich ist. Sie zeigen schon makroskopisch eine deutliche rote Färbung, die unfixierten stärker als die fixierten. Unter dem Mikroskop beobachtet man intensiv blau gefärbte Granula, deren Ursprung nicht geklärt ist. Die Befunde lassen auf die Anwesenheit von β-Glucuronidase schließen.

[1] Klin. Wschr. **36**, 984—985 (1958). Univ. Hautklinik, Frankfurt/M.
U. Baumann

Eine Methode zur Bestimmung der Plasmaaminoxydaseaktivität geben F. L. Humoller, F. A. Majka, A. J. Barak, J. D. Stevens und J. M. Holthaus[1] an. Es handelt sich um eine Modifikation der Methode von S. Akerfeldt[2], die es gestattet, mit 0,2 ml Plasma auszukommen. Durch die kleine Menge wird die durch SH-Gruppen im Albumin bewirkte Hemmung der Aminoxydase, „Ceruloplasmin", reduziert. Das als Anticoagulans benutzte Äthylendiamintetraacetat (ÄDTA) beseitigt außerdem als Chelatbildner die Schwermetallionen, die eine störende Autoxydation des als Substrat benutzten Dimethyl-p-phenylendiamins (DPP) katalysieren. Die Verzögerungsperiode zu Beginn ($\sim$ 2 min) ist durch Ascorbinsäure bedingt, die jedoch keine Hemmwirkung auf das System besitzt. — *Ausführung.* Blut, das je 10 ml 0,1 ml einer 10%igen wäßrigen Na_2-ÄDTA-Lösung enthält, gibt man in ein Eisbad, zentrifugiert in der Kühlzentrifuge und hebt das gewonnene Plasma bis zum Gebrauch in der Kälte auf. In angegebener Reihenfolge füllt man die Photometerküvetten für die Probe mit 2,3 ml Pufferlösung (136 g Natriumacetattrihydrat + etwa 800 ml Wasser + Salzsäure bis p_H 6,0 + Wasser auf 1 l), 0,2 ml Plasma und 1,0 ml einer DPP-Lösung (100 mg N,N-Dimethyl-p-phenylendiaminmonohydrochlorid + etwa 90 ml doppelt dest. Wasser + 0,6 ml 1 n Salzsäure [es entsteht das Dihydrochlorid] + Wasser auf 100 ml; die Lösung ist nur 1 Tag haltbar). Für den Leerwert benutzt man 2,5 ml Pufferlösung und 1,0 ml DPP-Lösung. Die Küvetten setzt man möglichst schnell in das Photometer und verfolgt, unter Umständen mit einem automatisch registrierenden Gerät, für genau 6 min, beginnend nach der Verzögerungsperiode (kein Ansteigen der Extinktion etwa 2 min lang) die Oxydationsrate unter Auswerten der Extinktion bei 552 mμ. Da 0,2 ml Plasma benutzt worden sind, erhält man die relative Aminooxydaseaktivität für 100 ml, indem man den Quotienten Δ-Extinktion/6 mit 500 multipliziert. Sie beträgt bei 77 Gesunden 8,0 $\pm$ 2,8 Einheiten.

[1] Clin. Chemistry **4**, 1—12 (1958). VA Hospital, Omaha, Neb. (USA). — [2] Science **125**, 117 (1957). E. Müller, Würzburg

Die spektrophotometrische Bestimmung der Aktivität von Bakterienhyaluronidase (Hd) führt H. Greiling[1] nach folgendem *Verfahren* durch: Man bringt in eine temperierbare Küvette 2,0 ml einer auf 30° C erwärmten Lösung von 150 mg Kaliumhyaluronat in 100 ml 0,067 m Phosphatpuffer von p_H 6,4 nach Sörensen, 0,9 ml 0,15 m Natriumchloridlösung und 0,1 ml Bakterien-Hd-Lösung von je 30° C, mischt und beobachtet in einem Zeiss-Opton-Spektrophotometer bei 230 mμ das Ansteigen der Extinktion je Zeiteinheit. Da definitionsgemäß als eine Hd-Einheit die Enzymmenge gilt, die bei 30° C in 100 sec die Extinktion bei 230 mμ um 0,1 erhöht, läßt sich die spezifische Aktivität der Hd für den 3 ml-Ansatz aus folgender Formel berechnen: $100 \cdot 3/t$ (sec) $\cdot$ mg (Enzymprotein) = Einheiten/mg. Die Michaelis-Konstante für Staphylokokken-Hd wurde von Verf. zu $K_m = 1{,}1 \cdot 10^{-1}$ g/100 ml bestimmt.

[1] Hoppe-Seylers Z. physiol. Chem. **309**, 239—242 (1957). Freie Univ. Berlin.
K. Söllner